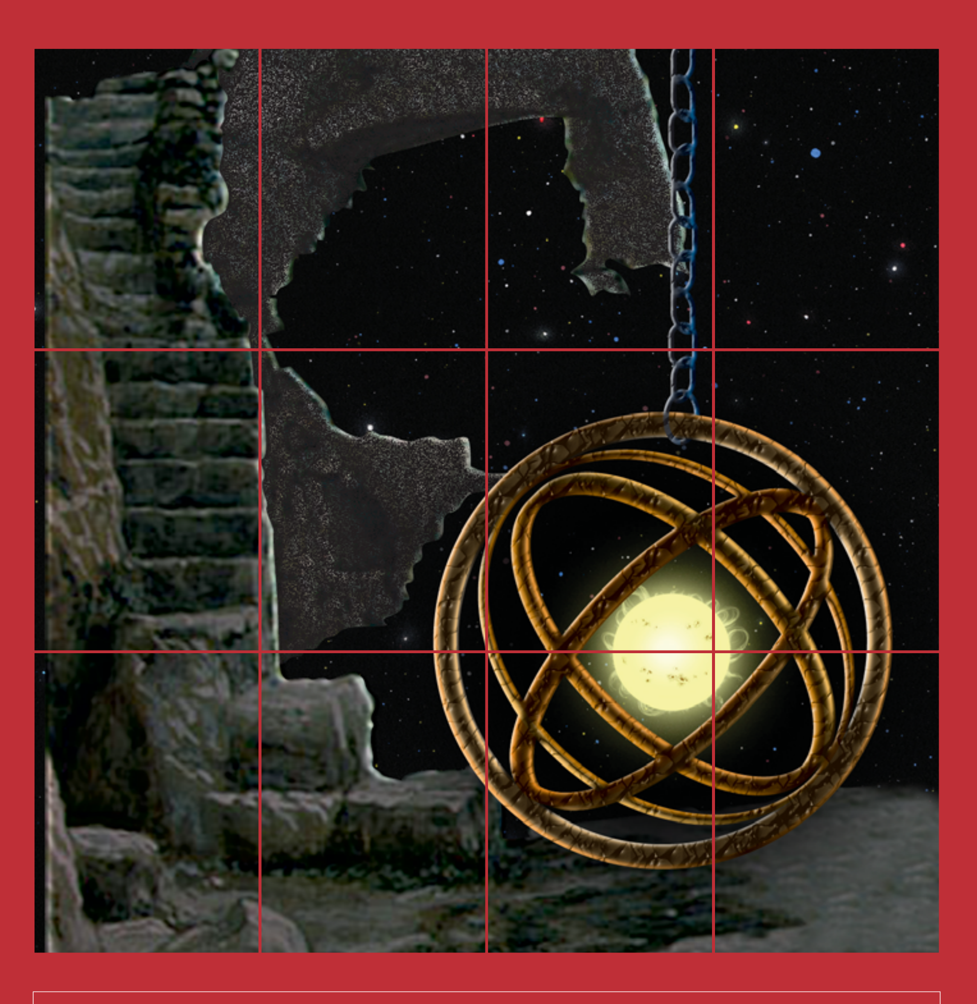
ENTROPÍA

Dr. Esteban Calzetta



Colección: LAS CIENCIAS NATURALES Y LA MATEMÁTICA

Colección: LAS CIENCIAS NATURALES Y LA MATEMÁTICA

ENTROPÍA

Dr. Esteban Calzetta

ADVERTENCIA

La habilitación de las direcciones electrónicas y dominios de la web asociados, citados en este libro, debe ser considerada vigente para su acceso, a la fecha de edición de la presente publicación. Los eventuales cambios, en razón de la caducidad, transferencia de dominio, modificaciones y/o alteraciones de contenidos y su uso para otros propósitos, queda fuera de las previsiones de la presente edición -Por lo tanto, las direcciones electrónicas mencionadas en este libro, deben ser descartadas o consideradas, en este contexto-.

a u t o r i d a d e s

Presidente de la Nación
Dra. Cristina Fernández de Kirchner

Ministro de Educación
Dr. Alberto E. Sileoni

Secretaria de Educación
Prof. María Inés Abrile de Vollmer

Directora Ejecutiva del Instituto Nacional de Educación Tecnológica
Lic. María Rosa Almandoz

Director Nacional del Centro Nacional de Educación Tecnológica
Lic. Juan Manuel Kirschenbaum

Director Nacional de Educación Técnico Profesional y Ocupacional
Ing. Roberto Díaz

Ministerio de Educación.
Instituto Nacional de Educación Tecnológica.
Saavedra 789. C1229ACE.
Ciudad Autónoma de Buenos Aires.
República Argentina.
2009

ENTROPÍA

Dr. Esteban Calzetta



Colección: LAS CIENCIAS NATURALES Y LA MATEMÁTICA

Colección “Las Ciencias Naturales y la Matemática”.
Director de la Colección: Juan Manuel Kirschenbaum
Coordinadora general de la Colección: Haydeé Noceti.

Industria Argentina

ISBN 978-950-00-0723-8

Director de la Colección:
Lic. Juan Manuel Kirschenbaum

Coordinadora general y académica de la Colección:
Prof. Ing. Haydeé Noceti

Diseño didáctico y corrección de estilo:
Lic. María Inés Narvaja
Ing. Alejandra Santos

Coordinación y producción gráfica:
Tomás Ahumada

Diseño gráfico:
Maximiliano Gómez Oromí

Ilustraciones:
Diego Gonzalo Ferreyro

Retoques fotográficos:
Roberto Sobrado

Diseño de tapa:
Tomás Ahumada

Administración:
Cristina Caratozzolo
Néstor Hergenrether

Nuestro agradecimiento al personal del Centro Nacional de Educación Tecnológica por su colaboración.

Calzetta, Esteban
Entropía / Esteban Calzetta; dirigido por Juan Manuel Kirschenbaum. - 1a ed. - Buenos Aires: Ministerio de Educación de la Nación. Instituto Nacional de Educación Tecnológica, 2009.
144 p.: il.; 24x19 cm. (Las ciencias naturales y la matemática / Juan Manuel Kirschenbaum.)

ISBN 978-950-00-0723-8

1. Física.
2. Enseñanza Secundaria.
I. Kirschenbaum, Juan Manuel, dir.
II. Título

CDD 530.712

Fecha de catalogación: 31/08/2009

Impreso en Artes Gráficas Rioplatense S. A., Corrales 1393 (C1437GLE), Buenos Aires, Argentina.

Tirada de esta edición: 100.000 ejemplares



Dr. Esteban Calzetta

El Autor

Esteban Calzetta se licenció en Física en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (Universidad de Buenos Aires) y obtuvo su doctorado en la Universidad de Wisconsin-Milwaukee (Estados Unidos). Realizó estadías postdoctorales en las Universidades de Maryland (Estados Unidos) y Edmonton (Canadá). Desde 1990 es profesor de la Universidad de Buenos Aires e Investigador de CONICET. Fue investigador visitante en las Universidades Libre de Bruselas y de Barcelona. Es autor (junto con B-L. Hu) del libro *Nonequilibrium Quantum Field Theory* (Cambridge University Press, 2008) y más de cincuenta artículos en revistas especializadas, así como numerosas presentaciones en congresos internacionales. Está casado y tiene un hijo; su hobby es jugar al Go.

A María Isabel y Francisco

ÍNDICE

Prefacio

Este es un libro sobre el concepto de entropía y la Segunda Ley de la Termodinámica. Comparadas con otros conceptos y leyes de la física, la entropía y la Segunda Ley tienen características únicas. Estas características han resultado en una literatura vastísima, y en un prestigio inusual más allá del ámbito de sus aplicaciones estrictamente técnicas. Aún dentro de la comunidad de los físicos, el concepto de entropía y la Segunda Ley están involucrados en una polémica permanente, donde las posiciones en debate van desde aquéllos que (como Einstein) consideran a la Segunda Ley como la más sólida de todas las leyes físicas, hasta los que no la consideran una ley en absoluto, e incluso como una mistificación.

Hay varios motivos para esta posición excepcional de la entropía y de la Segunda Ley, no siendo, el menor de ellos, la fuerte personalidad y el destino trágico de varios de los protagonistas de la historia de estos conceptos, como Carnot y Boltzmann. Además, la Segunda Ley pretende regir la totalidad de los fenómenos físicos, desde los que involucran sólo unas pocas partículas elementales hasta los que afectan al Universo en su conjunto. Esta desmesura nos advierte que no estamos delante de una ley común y corriente. Finalmente, la Segunda Ley parece respaldar con todo el prestigio de la Ciencia Física una serie de intuiciones enraizadas en nuestra misma naturaleza en cuantos seres biológicos: la sensación del transcurso del tiempo, los cambios en nuestro propio cuerpo y a nuestro alrededor, la pendiente general hacia el desgaste, y en última instancia, la aniquilación. Si bien en este libro trataremos de permanecer sólidamente atrincherados en el marco de la física, tampoco perderemos de vista que, al fin de cuentas, son estas asociaciones las que le dan a la entropía una gran parte de su fascinación.

En el contexto de la física propiamente dicha, parte de la controversia respecto a la entropía se debe a que en realidad no hay un único concepto de entropía, sino dos. Para entender esto tenemos que referirnos brevemente a la historia de la termodinámica.

El concepto de entropía surge a principios del siglo XIX. En este momento la Revolución Industrial ya tenía un poco más de cien años. La tecnología

de punta era la máquina de vapor, y con naciones como Francia entrando en competencia con Inglaterra, la cuestión de construir máquinas más potentes y confiables se había convertido en un problema de Estado. En este punto, el desarrollo de la tecnología del vapor deja de estar en manos de artesanos directamente en contacto con la operación de las máquinas, para pasar a las de ingenieros y científicos capaces de mirar el problema desde un punto de vista sistemático.

Sadi Carnot, entre todos estos, fue el que llegó más lejos en formular los principios de lo que ahora llamamos termodinámica.

El objetivo de la termodinámica, tal como nos la legó Carnot, es realizar modelos de procesos físicos. El punto de vista termodinámico enfatiza buscar el modelo más simple posible, con el menor número de variables sin sacrificar demasiado el poder descriptivo, y empleando solamente variables que sean directamente observables. Esto último quiere decir que, para cada variable que uno introduce en el modelo debe ser relativamente sencillo especificar cómo se la puede medir y relacionar con las otras variables; veremos ejemplos en el Capítulo 1. El objetivo es realizar predicciones sobre el comportamiento del proceso en cuestión, que sean válidas dentro del contexto en el que está planteado el modelo.

La termodinámica no pretende describir todo bajo cualquier circunstancia, sino sólo lo que importa bajo las condiciones que importan.

Cuando aparecen Carnot y la termodinámica, la física era la física de Newton, la que había expuesto los secretos del Sistema Solar y daba órdenes a planetas y cometas. La física de Newton sí aspiraba a describirlo todo, en términos de verdades tan universales y permanentes como los enunciados de la matemática. Para ello recuperó una tradición antigua que la Revolución Química había elevado al nivel de hecho científico: la concepción atómica de la materia (vamos a ver esto en más detalle en el Capítulo 6). Para la física de inspiración newtoniana, describir un fenómeno consiste en reconstruirlo a partir del comportamiento de los átomos y las leyes universales que vinculan a los átomos entre sí.

La física newtoniana aspiraba a describir todo en el Cielo y en la Tierra, y eso incluye a las máquinas de vapor. Pero cuando Boltzmann y muchos otros se largaron a deducir la termodinámica a partir de las leyes de Newton, fracasaron. Lo mejor que se logró fue un compromiso: si se imponen ciertas restricciones sobre nuestra propia capacidad para observar a los átomos, entonces, un sistema compuesto por tales átomos se comporta casi todo el tiempo como algo que se parece mucho a lo que decía Carnot, pero no siempre. Como compromiso que es, éste no satisfizo a ninguna de las partes en disputa.

De esta forma aparecieron dos maneras complementarias de mirar al mundo físico. La visión de Carnot, a la que llamaremos la perspectiva *macroscópica*, enfatiza la descripción en términos de unas pocas variables con un vínculo, lo más directo posible con lo que, efectivamente, se observa en el fenómeno en cuestión. La perspectiva macroscópica se pone como objetivo, sólo, dar cuenta de los comportamientos observados en el sistema en estudio, bajo las condiciones del estudio. La perspectiva de Boltzmann, a la que llamaremos *microscópica*, aspira, en cambio, a una descripción definitiva del sistema, aún más allá de lo inmediatamente sensible en las condiciones del estudio original. La tensión entre la visión *macroscópica* de Carnot y la *microscópica* de Boltzmann está en la base de todas las controversias sobre la entropía.

Desde entonces, la física newtoniana, que era toda la física, fue relegada a ser sólo una parte por las revoluciones científicas asociadas con el electromagnetismo, la relatividad y la teoría cuántica. La termodinámica pasó por todos estos cataclismos sin un rasguño. Por el contrario, cada cambio significó una ampliación de su alcance y nuevas verificaciones de su validez. Ni siquiera el descubrimiento de nuevas formas de energía, inimaginadas en el siglo XIX, como la energía nuclear, o de procesos literalmente universales, como la expansión cosmológica, ha requerido la revisión de sus fundamentos. Se retomará este tema en el Cap 5

Sin embargo, la pretensión de reconstruir la naturaleza entera a partir de una única teoría fundamental subsiste, siendo su bastión moderno la física de partículas. La perspectiva microscópica complementa a la mirada termodinámica agregando conexiones de sentido entre aspectos de los fenómenos que aparecen como fortuitos en la visión macroscópica pura. También ilumina los bordes de la descripción termodinámica, los límites en los cuales se pone de manifiesto la estructura interna de la materia. De hecho, ahora contamos con evidencia experimental de que Maxwell tenía razón, cuando decía que a veces el comportamiento de las moléculas es opuesto al que sugiere una aplicación ingenua de la Segunda Ley.

Finalmente, la visión microscópica ha permitido conectar el concepto termodinámico de entropía con el concepto intuitivo de *desorden*, (ver capitulo 6) hasta desarrollar una teoría cuantitativa del desorden (y de los conceptos afines de *caos* e *información*). Este es uno de los temas principales que esperamos desarrollar en este libro.

En la actualidad nos encontramos con que la hipótesis de una dicotomía entre un mundo macro y un mundo micro se ha vuelto insostenible. Todos hemos oído, alguna vez, palabras como *nanotecnología*; lo que esto quiere decir es que, ahora, es posible manipular un material molécula por molécula. Por ende, los procesos que queremos describir transcurren en la escala molecular. Las máquinas que nos interesan ya no son del tamaño de una

locomotora: son una molécula deslizándose sobre otra y dando como resultado la contracción de un músculo. No cabe decir que estos procesos ocurren a pesar de los comportamientos excepcionales predichos por Maxwell, muchas veces es precisamente gracias a estos comportamientos que los *motores moleculares* (ver capitulo 8) son capaces de funcionar.

Los temas de este libro son las dos visiones de la entropía, la macroscópica y la microscópica, la tensión entre ellas y la combinación de ambas en el análisis físico de procesos biológicos. Por motivos históricos y pedagógicos, vamos a comenzar con la visión macroscópica, que es la perspectiva de la termodinámica. Sólo que, escribiendo casi doscientos años después que Carnot, no nos vamos a preguntar cómo hacer la mejor máquina de vapor, sino el mejor automóvil (la mejor computadora va a aparecer más tarde, en los capítulos 6 y 7). Tratando de definir qué quiere decir *hacer el mejor automóvil* vamos a tener que pensar qué significa hacer un modelo, cómo se elijen las variables, cómo se describe una transformación del sistema y qué tipos principales de transformaciones hay.

La constatación dolorosa de que para que el auto funcione hay que ponerle combustible nos va a llevar a la Primera Ley de la Termodinámica, y la Segunda Ley nos va a decir cuál es el límite al rendimiento que se puede obtener de una cantidad de combustible dada. La formulación cuantitativa de la Segunda Ley nos va a conducir al concepto de entropía. Este va a ser el tema de los Capítulos 1 a 4.

Una razón no menor del atractivo de la termodinámica es la elegancia con la que es posible formular sus principios básicos. Realmente no sería justo con la termodinámica dejar de lado este aspecto, no siquiera en una presentación elemental como ésta. Por eso en el capítulo 4 le daremos al lector un ejemplo, desarrollando los argumentos que conducen del enunciado de que no es posible convertir toda la energía del combustible (ver capítulo 2) en movimiento del auto al concepto cuantitativo de entropía (y al de temperatura absoluta).

Otra razón del atractivo de la Segunda Ley es su carácter universal y, de hecho, la aplicación un poco apresurada de la Segunda Ley al Universo en su conjunto, con la conclusión de que éste estaría encaminado hacia su *muerte térmica*, ha sido un tema favorito en las discusiones sobre la entropía. En el capítulo 5 vamos a poner al día esta discusión. Para ello va a ser necesario mencionar los aspectos básicos de la aplicación de la termodinámica al electromagnetismo; disponer de estos conceptos nos va a ser útil más adelante.

En los capítulos 6 y 7 vamos a cambiar de perspectiva, adoptando el punto de vista microscópico. Después de repasar muy brevemente los motivos por los que creemos que la naturaleza está efectivamente organizada a partir de un nivel microscópico de átomos y moléculas, en el capítulo 6

vamos a introducir las teorías de Boltzmann sobre la Segunda Ley.

Estas teorías han permitido develar las relaciones entre los conceptos de entropía e información; este último concepto juega un rol creciente en nuestras ideas sobre cómo está organizado el Universo.

Uno de los aspectos más paradójicos de la Segunda Ley, cuando se la ve desde el punto de vista microscópico, es que la Segunda Ley parece predecir su propia violación a través de la aparición de las llamadas *fluctuaciones termodinámicas*. En el capítulo 7 nos vamos a explayar sobre este tema, siguiendo las andanzas de un personaje peculiar, el Demonio de Maxwell (que, como veremos, es un demonio más bromista que malévolo). Nuestra discusión nos va a llevar hasta el punto en que se inicia la aplicación de la termodinámica a la química.

El capítulo final (8) es una revisión de la aplicación de la termodinámica a la biología.

Una visión superficial de los sistemas biológicos puede dar la impresión de que la existencia de estos escapa y aún contradice a la Segunda Ley. Vamos a mostrar que esto no es así, pero de todos modos, hoy en día, el principal aporte de la física a la biología se manifiesta en el análisis de procesos concretos, más que en las grandes preguntas como la de *¿qué es la vida?* * Por ejemplo, una célula viva utiliza máquinas para cumplir muchas de las tareas esenciales para su desarrollo. El análisis termodinámico de estas máquinas es tan revelador como lo es el análisis del funcionamiento del motor de combustión interna.

De manera que este libro va a terminar como empieza, utilizando la Segunda Ley para analizar cómo funciona un motor.

* Sobre esta pregunta véase el libro de Schrödinger citado en las *Lecturas recomendadas*.

Capítulo

1

La construcción de un “modelo” de motor

1.1. Primer paso: identificar el proceso determinante

Nuestro punto de partida es un automóvil (Fig. 1.1). Si le cargamos combustible, el automóvil nos transporta de un punto a otro. Nuestra pregunta es bajo qué condiciones el automóvil nos puede llevar más lejos, más rápido y/o con mayor seguridad.

Claramente, el automóvil se mueve porque sus ruedas giran. Las ruedas están conectadas a una serie de mecanismos que nos permiten conducir el auto, frenar, y asegurar la coordinación entre la rotación de cada una que permite que el automóvil ande derecho cuando debe, y doble cuando es necesario. Sin embargo, las ruedas no obtienen su *potencia motriz* (usaremos este término a falta de un concepto más preciso, que introduciremos en el próximo capítulo) de estos mecanismos, sino de su conexión con el motor.

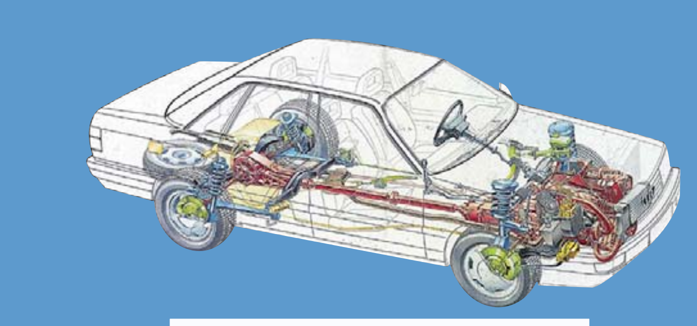


Fig. 1.1: Nuestro punto de partida.

La conexión con el motor tampoco es simple, pasando por una serie de mecanismos que permiten aprovechar (y eventualmente multiplicar) el movimiento rotatorio producido en el motor (Fig. 1.2).

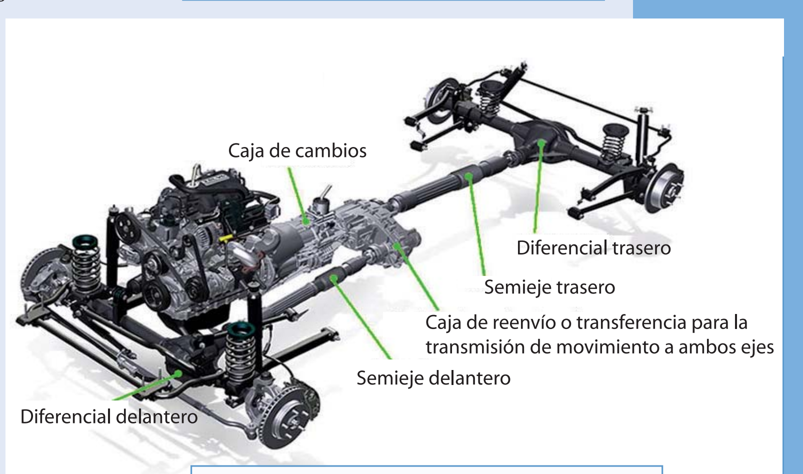


Fig. 1.2 La conexión de las ruedas al motor

Pero si seguimos estos mecanismos eventualmente llegamos al cigüeñal del motor (Fig. 1.3).

El cigüeñal a su vez no se

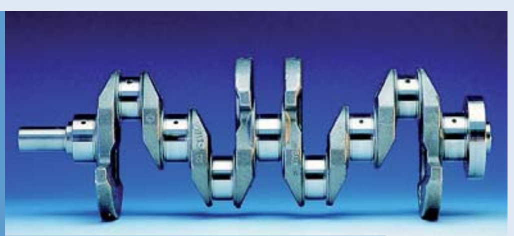


Fig. 1.3: El cigüeñal recibe el movimiento generado por los cilindros y lo transmite a los ejes.

mueve de manera autónoma, sino que es movido por las bielas. Éstas conectan el cigüeñal a los pistones que, a su vez, se deslizan dentro de los cilindros (Fig. 1.4).

En un motor de varios cilindros, estos no son estrictamente independientes, ya que una serie de mecanismos los coordinan entre sí para que la transferencia del movimiento al cigüeñal sea más eficiente. Sin embargo, hay motores de un solo cilindro. Por lo tanto, cabe la hipótesis preliminar de que la *potencia motriz* se origina en cada cilindro por separado.

El cilindro es precisamente eso, un cilindro de metal sellado en un extremo por el cual se desliza el pistón. El espacio entre el extremo sellado y el pistón es la cámara de combustión que, como pronto veremos, es donde ocurren los fenómenos que nos ocupan. El pistón en sí está diseñado para sellar herméticamente la cámara de combustión sin que la fricción con las paredes del cilindro lo destruya, pero eso ya entra en el nivel de las cuestiones de diseño (Fig. 1.5).

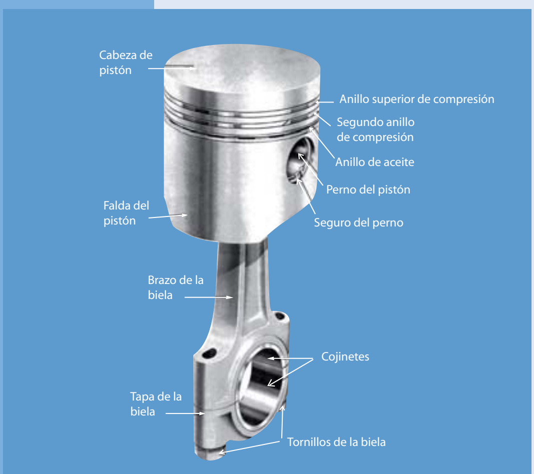


Fig. 1.4: Pistón y biela.
La biela transforma el movimiento lineal del pistón en movimiento circular del cigüeñal.

El extremo sellado exhibe dos o más válvulas por la que se inyecta o extrae una mezcla de combustible y aire en la cámara de combustión, y una bujía que provee la chispa que enciende la mezcla, impulsando al pistón. Existe una serie de dispositivos que controlan estos mecanismos, tales como el árbol de levas que controla la apertura de las válvulas, o el distribuidor a las bujías. La mezcla misma se produce en el carburador, y hay una serie de elementos para llevar la mezcla fresca a los cilindros, y luego disponer de la quemada. También hay dispositivos para poner el sistema en movimiento, ya que sólo después de varios ciclos el movimiento de los pistones se vuelve autosostenido. Desafortunadamente, para nuestro estudio, la mezcla es en sí algo bastante complicada. Como lo indica su nombre, es una mezcla de combustible y de aire. Ni el combustible ni el aire son sustancias puras desde el punto de vista químico. El aire es una mezcla de varios gases, fundamentalmente nitrógeno y oxígeno, pero con cantidades pequeñas de muchos otros y, el combustible, es una mezcla de sustancias llamadas hidrocarburos (que vienen a ser el combustible propiamente dicho), aditamentos para lograr una

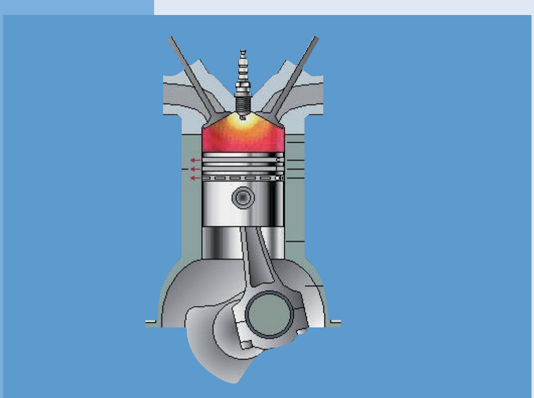


Fig 1.5: Esquema del cilindro, mostrando, de arriba hacia abajo, las válvulas y la bujía, la cámara de combustión, el pistón, la biela y una sección del cigüeñal.

mayor eficiencia y predictibilidad en el quemado y las inevitables impurezas.

Nuestro análisis se puede simplificar teniendo en cuenta que, de cada 16 gramos de mezcla, aproximadamente 15 son aire y sólo el resto es combustible. Por lo tanto, es lícito adoptar como hipótesis de trabajo que, la cámara de combustión está efectivamente llena de aire que, de alguna manera adquiere potencia motriz de un dispositivo formado por el combustible y la bujía y la transforma en movimiento del pistón. Por suerte, bajo las circunstancias en las que opera un auto común, las diferencias entre los componentes del aire son menores, y podemos empezar tratando al aire como si fuera una única sustancia.

Finalmente estamos en condiciones de delinear el proceso físico básico en el corazón del automóvil, el llamado ciclo de cuatro tiempos (ver Fig. 1.6).

El ciclo comienza con el pistón en su posición inferior, la que maximiza el volumen de la cámara de combustión, y ésta llena de mezcla fresca. En el primer tiempo, el pistón asciende empujando a la mezcla. Cuando el pistón alcanza su posición superior (el volumen de la cámara de combustión es mínimo), el combustible se enciende. El quemado del combustible constituye el segundo tiempo. En el tercer tiempo, el aire contenido en la cámara de combustión se expande, empujando al pistón. Así se produce la conversión de la *potencia motriz* del combustible en movimiento efectivo del pistón.

Finalmente, el cuarto tiempo involucra el retorno a la situación inicial. Esto implica un nuevo barrido hacia arriba del pistón, expulsando la mezcla quemada, y hacia abajo, absorbiendo mezcla fresca. Y acá el ciclo recomienza.

El hecho central es que el auto se mueve porque los pistones se mueven, y los pistones se mueven porque los impulsa el aire al expandirse dentro de la cámara de combustión.
Acá es donde hay que centrar la mirada para entender cómo se transforma la potencia motriz del combustible en movimiento del auto.

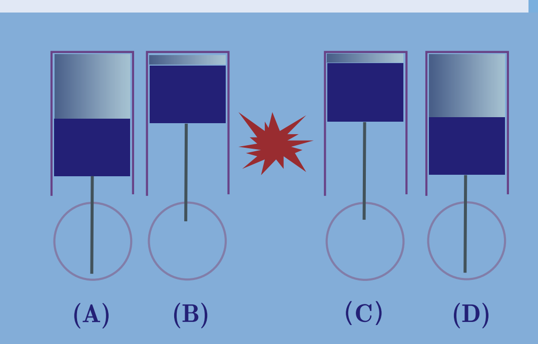


Figura 1.6: Ciclo básico del motor de cuatro tiempos.

El ciclo comienza en la posición (A), con el pistón en el extremo inferior de la carrera y la cámara de combustión llena de mezcla fresca. En el primer tiempo del ciclo, el pistón asciende hasta (B), comprimiendo la mezcla. Durante la segunda parte del ciclo, se produce la ignición. Si despreciamos el posible movimiento del pistón durante el quemado de la mezcla, esto nos conduce a la posición (C). El aire calentado por el quemado de la mezcla empuja el pistón hasta la posición (D). Finalmente la mezcla quemada es extraída y el cilindro se vuelve a llenar de mezcla fresca, volviendo a (A).

Este es el proceso que queremos analizar, y en particular, analizar de manera cuantitativa. Es decir, queremos dar un sentido a expresiones como *potencia motriz* que no sólo sea inequívoco, sino que se pueda asociar a un valor numérico, de manera de poder realizar comparaciones precisas entre distintas situaciones. Sólo de esa manera podemos abordar nuestra pregunta original que es cómo obtener el máximo rendimiento de una cantidad dada de combustible.

El primer paso en nuestro análisis es convertir nuestra descripción del ciclo de cuatro tiempos en una descripción cuantitativa. De todas formas posibles en que podemos describir el proceso (hace un ruido infernal, se sacude como una coctelera, etc.) tenemos que seleccionar una en la que cada parte del proceso se pueda definir por medio de los valores que adoptan ciertas *variables*, las que por supuesto deben ser cuantificables. Las variables tienen que ser relevantes, es decir, cada una debe ser portadora de información útil para resolver nuestro problema, y deben ser tan pocas como sea posible. De hecho, la elección de variables es la parte más difícil en el análisis de un proceso físico, porque en el fondo no hay reglas: sólo la prueba y el error nos dicen cuál es la elección óptima. De manera que trataremos este paso de nuestro análisis con un cierto detalle en la próxima sección.

1.2. Segundo paso: encontrar las variables relevantes

Una vez delimitado el *sistema,* que será el objeto de nuestro estudio (la cámara de combustión, sus contenidos y el pistón), el próximo paso es elegir las variables que usaremos para nuestra descripción. Nuestra elección está limitada por dos condiciones mínimas: las variables que elijamos se deben poder describir cuantitativamente, y se deben poder *medir*.

Veamos un poco que quiere decir esto:

En principio, para medir algo hace falta un sistema de referencia que comparta con nuestro sistema en estudio esa cualidad. La medición consiste en establecer una relación entre el sistema de referencia y el sistema en estudio. Por ejemplo, en nuestro problema del automóvil, el cigüeñal da vueltas y una de las cosas que podemos querer caracterizar es si gira r*ápido* o *lento*. Entonces tomamos como referencia un segundo sistema que también muestra un comportamiento cíclico, y comparamos el lapso que tarda el cigüeñal en dar un cierto número de vueltas con el tiempo que tarda nuestra referencia en cumplir un cierto número de ciclos. Históricamente ha habido una gran cantidad de sistemas cíclicos que se han usado como referencia, tales como el pulso del observador, la rotación de la Tierra sobre su eje y la rotación de la Tierra alrededor del Sol. Una buena referencia debe ser lo más estable posible, es decir, dos repeticiones distintas del ciclo deben ser equivalentes. En la actualidad, se adopta como referencia un cierto tipo de reloj atómico.

En la práctica, la comparación entre el sistema en estudio y el de referencia no se realiza directamente; el mecánico del auto no tiene un reloj atómico en su taller para medir la velocidad de giro del cigüeñal. El sistema de refe-

rencia se utiliza para definir la *unidad* de la propiedad en cuestión, y la propiedad correspondiente del sistema en estudio se caracteriza en términos de a cuántas unidades es equivalente. En nuestro ejemplo, el período del reloj atómico se utiliza para definir la duración de un segundo, que es la unidad de tiempo, y se denota con la letra s. La rotación del cigüeñal se describe en términos de cuántas vueltas da en un segundo (revoluciones por segundo) o más comúnmente cuántas vueltas da en un minuto (revoluciones por minuto o rpm), un minuto siendo equivalente a sesenta segundos (en símbolos, 1min = 60s).

Una unidad que se define por referencia a un fenómeno físico concreto se llama primitiva.

También existen unidades *derivadas*, que se definen explotando la relación de la cualidad en cuestión con otras propiedades físicas para las que se dispone de unidades primitivas. Por ejemplo, una vez que se ha decidido emplear el metro (*m*) como unidad de longitud, no es necesario buscar una unidad independiente para áreas. Como el área de un cuadrado es el cuadrado de la longitud de un lado, simplemente adoptamos como unidad de área el metro cuadrado (m^2), que es área de un cuadrado cuyo lado mide un metro. Similarmente, nuestra unidad de volumen será el metro cúbico (m^3), que es el volumen de un cubo cuyo lado mide un metro. Es interesante notar que, en la actualidad, el metro se considera una magnitud derivada. Tomando como patrón la velocidad c de la luz en el vacío, se define el metro de tal manera que

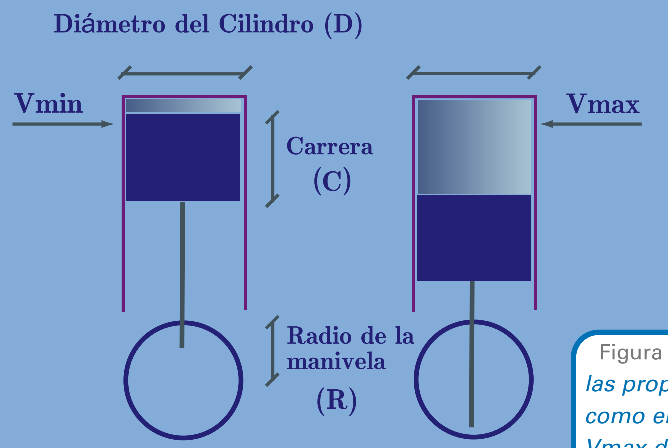
$$c = 299.792.458 \frac{m}{s}$$

1.2.1. Variables extensivas: volumen y número de partículas

En nuestro problema existen varias magnitudes que se pueden caracterizar como longitudes, áreas o volúmenes, tales como el largo de la carrera y el área del pistón, y el área lateral y el volumen del cilindro (ver Fig. 1.7).

Cada una de éstas describe un aspecto preciso del funcionamiento del motor, y está sujeta a condicionamientos dados por la prestación que se espera del mismo. Estos no se refieren sólo a la eficiencia con que la potencia motriz del combustible se convierte en movimiento efectivo del auto (que es el único aspecto que vamos a discutir en este libro). El diseñador también debe tener en cuenta factores tales como el tamaño y el peso del motor, su durabilidad, el costo de construcción y la facilidad del acceso a las distintas componentes para realizar ajustes y/o reparaciones.

Para mantener la complejidad de nuestro análisis bajo control, nosotros consideraremos sólo el volumen *V* de la cámara de combustión como variable relevante. Por supuesto, el volumen va cambiando en los distintos



momentos del ciclo. Así, el cilindro de un motor no sobrealimentado puede tener un volumen de 1 litro (10^{-3} m^3) cuando el pistón está en la posición inferior, y reducir este volumen a la décima parte cuando el pistón está en la posición superior. En este caso, decimos que la relación de compresión es r = 10.

Figura 1.7: *Algunas variables que describen las propiedades geométricas del cilindro, tales como el volumen mínimo Vmin y máximo Vmax de la cámara de combustión, el diámetro interno D del cilindro (que determina el área del pistón) y el radio R de la manivela. La carrera C del cilindro es la distancia lineal recorrida entre sus puntos más alto y más bajo; vale la relación C = 2R. La cilindrada es la diferencia entre Vmax y Vmin. La relación de compresión r es el cociente Vmax /*

El volumen es un ejemplo de *variable extensiva*. Si colocamos dos cilindros idénticos uno junto al otro, el volumen total es el doble del de cada uno. Los físicos decimos que el volumen *escalea* con el sistema; la *escala* del sistema de dos cilindros es el doble de la escala de un solo cilindro. Las variables extensivas son aquéllas cuyo valor cambia, al variar la escala del sistema, en la misma proporción con que varía el volumen.

Una segunda variable extensiva es la *masa* de aire (o mezcla) contenida en la cámara de combustión en un momento dado del ciclo. Nosotros tomaremos la masa como una medida de cantidad de materia contenida en el cilindro. Es importante diferenciar la masa del peso, que es la fuerza con que la masa se siente atraída hacia el centro de la Tierra debido a la fuerza de gravedad.

Adoptamos como unidad de masa el kilogramo (*kg*), que es aproximadamente la masa de un decímetro (*dm*) cúbico de agua (de pureza especificada, bajo ciertas condiciones igualmente cuidadosamente especificadas). Como 1 dm = 0,1 m, resulta 1 dm^3 = 0,001 m^3. De ahora en más adoptaremos la notación exponencial = 10^{-3}.

Para el tipo de temas que queremos tratar en este libro conviene adoptar como medida de cantidad de materia no la masa, sino el *número de partículas*. En el capítulo 6 vamos a discutir la evidencia de que la mezcla está, de hecho, constituida por un número inmenso (alrededor de 10^{22}) de partículas llamadas *moléculas*. De hecho, si realmente pudiéramos observar las moléculas en la cámara de combustión, veríamos que las hay de muchas clases: moléculas de distintos hidrocarburos, de nitrógeno, de oxígeno, etc. Simplificaremos esta diversidad tomando el número total **N** como única

variable relevante. Respecto a cómo se lo puede medir, asumiremos que es suficiente dividir la masa total por una masa molecular promedio. También asumiremos que el proceso de vaciado y llenado del cilindro en el cuarto tramo del ciclo repone el número exacto de moléculas presente en el punto inicial **A** (ver Fig. 1.6) Por supuesto, **N** permanece constante durante los tiempos del ciclo en los cuales las válvulas están cerradas. En rigor, durante el quemado del combustible las moléculas del combustible y del aire se rompen, y los fragmentos se combinan entre sí formando nuevas moléculas, de manera que el número de moléculas puede cambiar, pero en todo caso el cambio es pequeño en relación con el número total, y podemos ignorarlo en esta primera aproximación. El número de partículas es una cantidad extensiva.

Cuando hablamos de número de partículas, no es necesario especificar una unidad, o mejor dicho, la unidad es el número 1. Decimos que magnitudes tales como tiempo, longitud o masa, para las cuales es necesario especificar una unidad, son *dimensionales*, mientras que el número de partículas es un *número puro*, o, lo que es lo mismo, una *magnitud adimensional*.

1.2.2. Variables intensivas: presión, potencial químico y temperatura

A continuación vamos a tratar una serie de variables que, a diferencia de las variables extensivas, *no* escalean con el sistema. Estas son, por orden de aparición, la *presión,* el *potencial químico* y la *temperatura*.

a) La presión

Supongamos que, con la cámara de combustión en el punto *B* del ciclo (ver Fig. 1.8) quitamos la biela y tratamos de mantener al pistón en su lugar con la mano ***(¡no intenten esto en sus casas!)***. Claramente deberemos ejercer una fuerza sobre el pistón. La p*resión P* del gas es la fuerza externa necesaria para mantener al pistón en reposo, dividida por el área del pistón.

Para ver que la presión no es una cantidad extensiva, consideremos una cámara de combustión doble, con sus dos mitades separadas por un pistón móvil (ver Fig. 1.9). Luego de un tiempo, se observa que la presión es la misma en ambos lados del pistón. Deducimos que, lejos de duplicarse, la presión mantiene su valor ante un cambio de escala del sistema.

Decimos que la presión es una *cantidad intensiva*.

Como la presión es por definición el cociente entre una fuerza y un área, no es necesario buscar un patrón de presión; basta definir las unidades de fuerza y de área. Puesto que disponemos de unidades de masa, longitud y tiempo, también podemos conside-

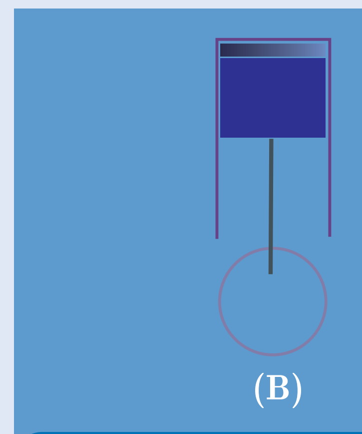
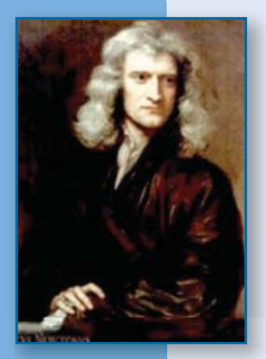


Fig. 1.8: *El punto B del ciclo de cuatro tiempos. El pistón ha terminado su carrera hacia arriba, completando la compresión de la mezcla. El encendido de la bujía es inminente.*



Sir Isaac Newton (1643–1727)



Blaise Pascal (1623 - 1662

rar a la fuerza como una magnitud derivada. Efectivamente, la fuerza está vinculada con la masa y la aceleración a través de la ley de Newton: un cuerpo de masa m sometido a una fuerza f experimenta una aceleración a de tal manera que $f = m\ a$. Si el cuerpo en cuestión posee una masa de 1 *kg* y está cayendo en caída libre, entonces la aceleración es la aceleración de la gravedad $a \equiv g = 9{,}8\ m\ s^{-2}$. La fuerza es $f = 9{,}8\ kg\ m\ s^{-2}$. La combinación de unidades $kg\ m\ s^{-2}$ aparece con mucha frecuencia y por lo tanto conviene ponerle un nombre. Se denomina Newton, y se abrevia *N*. Por lo tanto, decimos que la fuerza que actúa sobre una masa de 1 *kg* en caída libre vale 9,8 *N*.

La unidad del presión es el Newton por metro cuadrado, $N\ m^{-2}$. Como en el caso del Newton, es conveniente introducir un nombre para esta combinación. Se define el *Pascal* (Abreviatura *Pa*) como la unidad de presión. Por definición, $1\ Pa = 1\ N\ m^{-2}$. Para darnos idea de qué significa una presión de 1 *Pa*, observamos que la presión atmosférica a nivel del mar oscila alrededor de los $100.000\ Pa = 10^5\ Pa$.

Supongamos que un cilindro en un motor no sobrealimentado aspira la mezcla a una presión aproximadamente igual a la presión atmosférica. El cociente entre la presión al final y al principio de la carrera es aproximadamente $Pmax/Pmin = r^{\gamma}$ donde γ (la letra griega *gama*) es una constante propia del material que está siendo comprimido. Vamos a demostrar esta relación en el capítulo 4. Para aire, vale aproximar $\gamma = 7/5$. Por lo tanto, si la relación de compresión es $r = 10$, cuando el pistón alcanza el punto superior, la presión es de alrededor de 25 veces la presión atmosférica. Luego de la ignición, la presión será aún mayor, pudiendo ser más de cien veces la presión atmosférica. En un motor sobrealimentado, la presión inicial podría ser superior, por ejemplo, el doble, y la presión final aumentaría por el mismo factor, lo cual supone condiciones de trabajo severas para los componentes del motor. Por esta razón, los motores sobrealimentados suelen tener relaciones de compresión no tan elevadas.

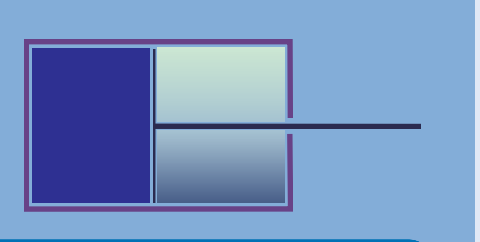


Figura 1.9: *Si dividimos una cámara en dos, mediante una partición móvil, ambas partes pueden intercambiar volumen y, luego de un cierto tiempo, alcanzan una presión común.*

b) El potencial químico

A continuación vamos a introducir una segunda cantidad intensiva, el *potencial químico*, que es más difícil de visualizar que la presión.

La situación que hemos graficado en la Fig. 1.9 puede describirse diciendo que, ambas partes de la cámara pueden intercambiar volumen. Al desplazarse el pistón, una parte incrementa su volumen y la otra se reduce en exactamente la misma cantidad. Se observa que después de un tiempo el pistón alcanza un estado de reposo (vamos a volver sobre esto en la próxima sección). A partir de ese momento, ambas mitades poseen la misma presión.

Supongamos que ahora fijamos la partición, pero le practicamos un pequeño agujero, de manera que ahora las dos partes no puedan intercambiar

volúmenes, pero sí puedan intercambiar partículas (Fig. 1.10).

En este caso, también, se observa que se alcanza un estado de equilibrio, con valores definidos del número de partículas a cada lado de la partición. Cuando las dos partes intercambiaban volúmenes, el equilibrio estaba definido por ambas partes compartiendo la misma presión. Del mismo modo, el potencial químico μ (μ es una letra del alfabeto griego y se lee *mu*) es la magnitud intensiva que toma el mismo valor a ambos lados del pistón, cuando una y otra parte pueden intercambiar partículas.

Las unidades del potencial químico se elijen de manera que el producto μ **N** tenga las mismas unidades que el producto $P\,V$. Como P tiene unidades de $N\,m^{-2}$ y V de m^3, las unidades de $P\,V$ son $Nm = kg\,m^2\,s^{-2}$. Esta es otra combinación que aparece frecuentemente.

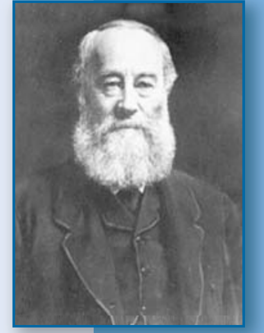
Se la llama *Joule* y se abrevia J. Como **N** es adimensional, deducimos que el potencial químico se mide en Joule.

Fig. 1.10: *Reemplazamos el pistón de la figura anterior por una partición fija con un pequeño orificio. Ahora, los volúmenes, de cada mitad, están fijos pero es posible el paso de partículas de una mitad a la otra*

c) La temperatura

Finalmente, consideremos la situación en que la partición en las figuras. 1.9 y 1.10 es reemplazada por una delgada placa de cobre fija y que no permite el paso de partículas. En este caso no es obvio cuál es la cantidad extensiva que ambas partes pueden intercambiar (este punto será aclarado en el próximo capítulo). Sin embargo, y al igual que en los casos anteriores, el sistema llega a una situación estacionaria. Cuando esto ocurre, decimos que ambas partes están a la misma temperatura t.

Para poder determinar que dos sistemas están a una misma temperatura, no es necesario que los dos sistemas sean parecidos entre sí. Este hecho es útil para definir una escala cuantitativa de temperatura. Tomemos un tubo delgado de vidrio. Llenamos parcialmente el tubo con mercurio, extraemos el aire del resto y sellamos sus extremos. Entonces notamos que si sumergimos el tubo verticalmente en una mezcla de agua y hielo puros a una presión de 100.000 *Pa*, después de un tiempo la columna de mercurio toma una cierta longitud.



James Prescott Joule (1818-1889)

Marcamos este punto y le asignamos por definición una temperatura de $0^{o}C$ (donde la C quiere decir *Celsius*).

Si ahora pasamos el tubo (no inmediatamente) a una mezcla de agua líquida y vapor de agua, también puros y a 100.000*Pa*, vemos que la longitud de la columna de mercurio, luego de un tiempo, toma un valor estable y mayor que el anterior; llamamos l_{100} el incremento de longitud respecto al punto de $0^{o}C$.

Marcamos este nuevo punto y le asignamos por definición la temperatura de $100^{o}C$. Ahora podemos utilizar nuestro tubo para medir la temperatura de cualquier sistema: lo ponemos en contacto con el sistema que queremos estudiar, esperamos que la longitud de la columna de mercurio deje de variar, y medimos el alargamiento l respecto al punto 0. Entonces decimos que la temperatura es $t = (100^{o}C)\left(\frac{l}{l_{100}}\right)$.



Anders Celsius (1701-1744)

El lector comprenderá que hemos fabricado un termómetro. Nuestro termómetro sólo es confiable para temperaturas entre 0 y 100^oC. El hecho es que el rango de temperaturas que se observa en la Naturaleza es inmenso. No se observan temperaturas menores a -273,15^oC (este hecho experimental será discutido en el Capítulo 4), pero no se sabe si existe un límite superior. En el interior del Sol se encuentran temperaturas de decenas de millones de grados (10^7); temperaturas de 10^{13} grados se alcanzan en ciertos aceleradores de partículas. No existe ningún termómetro que pueda abarcar el rango completo de temperaturas; lo que se usa es una serie de termómetros cuyos rangos de aplicación se superponen parcialmente, de manera de poder calibrar unos contra otros.

En el caso de nuestro cilindro con relación de compresión $r = 10$, si la temperatura al comienzo de la carrera de compresión es de 27^oC, entonces al final de la carrera (pero antes de la ignición, o sea, en el punto B de la Fig. 1.8, podemos esperar temperaturas de alrededor de 480^oC, mientras que luego de la ignición es posible alcanzar los 3.000^oC.

1.3 Equilibrio termodinámico y variables de estado

Nuestra discusión de las variables intensivas presión, potencial químico y temperatura se basó en la observación de que un sistema físico librado a sí mismo, durante un tiempo suficiente, tiende a alcanzar un estado de reposo, al que llamaremos el *estado estacionario*. Este hecho es la observación más importante de toda la termodinámica, y probablemente de toda la física, especialmente si agregamos la segunda observación de que el estado de reposo es, generalmente, mucho más simple que los estados que lo preceden. Por ejemplo, si suspendemos el movimiento del pistón en algún momento del ciclo de nuestro cilindro, y dejamos que se alcance el estado de reposo dentro de la cámara de combustión, en el estado final las partículas se distribuyen, uniformemente, en todo el volumen accesible, y la temperatura y la presión son las mismas en todo punto del sistema. Ninguna de estas propiedades es necesariamente cierta en los estados no estacionarios que preceden la llegada al equilibrio. Es poco creíble que la física hubiera prosperado si no fuera porque la mayoría de los sistemas físicos tienden a adoptar configuraciones, relativamente sencillas, la mayor parte del tiempo.

Para entender el concepto de equilibrio termodinámico que acabamos de esbozar, es importante no perder de vista que, para estudiar un sistema en física, no alcanza sólo con delimitar al sistema mismo (en nuestro caso, la cámara de combustión y sus contenidos).



Asimismo es necesario definir el contexto dentro del cual se lo va a observar. Por ejemplo, supongamos que nuestro cilindro está en un motor que funciona a 2.000 rpm. Esto significa que el cilindro pasa por los cuatro tiempos del ciclo en 3 centésimas de segundo. Nuestro análisis tiene sentido si, nuestro aparato observacional nos permite seguir la evolución del sistema en tiempos de esta magnitud, pero no en tiempos mucho más cortos ni mucho

más largos. Por ejemplo, dentro del ciclo, el encendido del combustible se realiza en menos de milésimas de segundo. Si nuestros aparatos realmente pudieran detectar cambios en el sistema en lapsos de esta magnitud, entonces, no podríamos dejar de lado los detalles del proceso de encendido y quema del combustible, como de hecho estamos haciendo. Por el otro lado, si fuéramos a seguir el funcionamiento del motor durante meses, no tendría sentido hablar de un proceso cíclico, puesto que veríamos cómo las propiedades del motor se van modificando por desgaste, corrosión, etc. Podríamos hacer argumentos similares respecto a cualquier otra magnitud: nuestra resolución espacial no debe ser tan alta que podamos distinguir moléculas individuales, ni abarcar distancias tan grandes que debamos preocuparnos por la variación del campo gravitatorio terrestre.

Decimos que un sistema está en equilibrio termodinámico cuando no observamos cambio alguno en sus propiedades dentro de la precisión permitida. Eso no quiere decir que los cambios no ocurran. El pistón que separa las dos mitades del recipiente en la Fig. 1.9 no está realmente quieto (de hecho, no puede estarlo, porque en ese caso violaría las leyes de la mecánica cuántica), pero permanece siempre cercano a una posición promedio bien definida. Las desviaciones respecto a ese valor medio son demasiado pequeñas y fugaces como para ser detectables dentro de nuestro contexto de observación. Si no fuese así, nuestro intento de describir al sistema con sólo dos variables extensivas V y $\mathbf{N}$ y tres variables intensivas P, μ y t estaría destinado al fracaso.

Supongamos sin embargo que nuestra capacidad de observación es tal que realmente vemos que, librado a sí mismo, nuestro cilindro evoluciona hacia estados de equilibrio para los cuales nuestra descripción en términos de cinco variables sea satisfactoria. Esto quiere decir que si conocemos los valores de las cinco variables podemos contestar todas las preguntas que nos interesan. Por supuesto que hay muchas preguntas que no podremos contestar, por ejemplo, las que tienen que ver con la dinámica del proceso de encendido, pero por el momento esas preguntas no nos interesan.

Hay un aspecto de esta situación que es importante subrayar: cuando el sistema alcanza el estado de equilibrio pierde toda memoria de su propio pasado. Dicho de otra manera, los valores de nuestras cinco variables caracterizan completamente el estado de equilibrio. Dar información suplementaria acerca de la historia del sistema antes de llegar al equilibrio es superfluo.

Es importante comprender lo anómalo de esta situación. Si dos equipos de fútbol se encuentran en el segundo partido de la definición de un campeonato, normalmente no es irrelevante si en el primer partido uno le ganó al otro por 8 a 0. Si uno quiere comprar el auto dentro del cual está nuestro cilindro, normalmente no es irrelevante si el auto es un 0km o se lo utilizó durante cinco años para llevar al elefante del zoológico al veterinario una vez por semana. Por supuesto, lo que ocurre en este segundo ejemplo es que hemos adoptado un contexto de observación en el cual el auto *no* es un sistema en equilibrio - lo será recién cuando descanse en el depósito de chatarra.

Decimos que una variable es una *función de estado* cuando su valor en

equilibrio es independiente de la historia del sistema. Nuestras cinco variables *V*, **N**, *P*, *μ* y *t* son todas funciones de estado; hay muchas más, de las cuales introduciremos algunas en los próximos capítulos.

Para cualquier magnitud que aparezca en nuestra discusión, una de las primeras cosas que es necesario plantearse es si se trata o no de una función de estado. Como veremos, que una variable sea una función de estado dice mucho acerca de esa variable. En particular, las funciones de estado tienen propiedades muy simples en cuanto a cómo reaccionan ante un proceso termodinámico, que es nuestro próximo tema.

1.4. Procesos termodinámicos

Hasta ahora hemos discutido las propiedades de un sistema en un estado de equilibrio.

Esto, claramente, es insuficiente para analizar el ciclo de cuatro tiempos, a lo largo del cual el sistema pasa por muchos estados distintos, incluyendo por lo menos los cuatro estados marcados **A**, *B*, *C* y *D* en la Fig. 1.6. de la página 15. Para lograr una mayor capacidad de análisis, incorporamos el concepto de *proceso termodinámico* como cualquier transformación de un sistema que comienza y termina en estados de equilibrio.

Como esta definición es un poco amplia, normalmente, se suplementa agregando algo más de información sobre las características del proceso. Por ejemplo, mientras las válvulas están cerradas, los pasos del ciclo de cuatro tiempos son procesos a número de partículas constante. El paso de *B* a *C* (ver Fig. 1.11) es también un proceso a volumen constante; un proceso a volumen constante se denomina *isocórico*. Un químico realizando una reacción en un tubo de ensayo abierto está realizando un proceso a temperatura y presión constante (la temperatura y presión ambientes del laboratorio). Los procesos a temperatura constante se denominan *isotérmicos*, y aquéllos a presión constante, *isobáricos*.

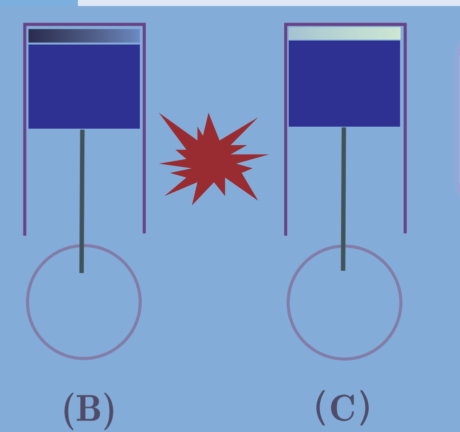


Fig. 1.11: En el punto B, el pistón ha alcanzado el punto superior de su carrera y, por lo tanto, está instantáneamente quieto. Entonces, se enciende la chispa y, si el pistón continúa sin moverse, la mezcla en la cámara de combustión alcanza un nuevo estado de equilibrio C.

Todo este proceso ocurre a volumen constante y, por lo tanto, lo llamamos *isocórico*. En cambio, ni la presión ni la temperatura permanecen constantes, ya que ambas son mucho más elevadas en el punto C que en el punto B. Respecto del número de partículas, se produce una pequeña variación debido a la reacción química que libera la energía del combustible pero, en una primer aproximación, podemos decir que

el número de partículas permanece constante.

Normalmente, la especificación de un proceso termodinámico no es suficiente para reproducirlo, y mucho menos para revertirlo. Por ejemplo, supongamos que pulsamos la quinta cuerda de una guitarra. Luego de un cierto tiempo el sonido muere, y la guitarra vuelve a su estado original. Hemos realizado un proceso termodinámico, que ocurre ser cíclico (el estado final e inicial son los mismos) y a temperatura y presión constantes (fijados por el medio ambiente). Si volvemos a pulsar la misma cuerda, el proceso se repite. Sin embargo, las dos repeticiones no son idénticas. Si bien en ambos casos suena un La, la intensidad de la nota fundamental y, más aún, la de sus armónicas, depende de detalles como el punto exacto y la manera en que se pulsó la cuerda, que son prácticamente imposibles de reproducir; siempre hay algún detalle que escapa a nuestro control, porque estamos trabajando dentro de las limitaciones de un contexto de observación definido. Mucho menos esperamos que la cuerda se ponga a vibrar espontáneamente y empuje a nuestro dedo o púa.

Una importante excepción son los llamados *procesos casi-estacionarios*. Consideremos el proceso que consiste en desplazar el pistón de la Fig. 1.9 a una cierta distancia. Si el desplazamiento se hace a una velocidad dada, el proceso no es muy distinto al pulsado de una cuerda: se excitan ondas de sonido en el aire dentro de la cámara, que van rebotando contra las paredes y, eventualmente, se apagan. Durante el proceso, la situación del aire es claramente no homogénea, de hecho, es imposible atribuirle una temperatura o presión definidas hasta que el pistón se detenga y el aire tenga tiempo de volver al equilibrio.

Sin embargo, si el desplazamiento del pistón es suficientemente lento, es posible que, en cada instante, el sistema tenga tiempo de alcanzar un estado de equilibrio relativo a la posición instantánea del pistón. Esto ocurre porque bajo las condiciones de nuestro contexto de observación tiene que haber una distancia mínima entre dos posiciones del pistón para que las podamos considerar como posiciones distintas. El proceso es casi-estacionario cuando el tiempo, que tarda el pistón en pasar de una posición a la otra, es mucho mayor que el tiempo que tarda el sistema en alcanzar el equilibrio cuando el pistón está realmente quieto.

Un proceso casi-estacionario puede describirse como una sucesión de estados de equilibrio. En particular, en cada momento del proceso podemos hablar de la presión, la temperatura y el volumen del aire; estas cantidades varían de punto a punto dentro de la cámara y/o de instante a instante, pero las variaciones caen por debajo del nivel de precisión permitido por nuestro contexto de observación. Nada nos impide hacer una listado de los valores de P, t y V en estos estados intermedios (**N** permanece rigurosamente constante, y por eso no nos preocupa). Con esa información, podemos repetir el proceso tantas veces como queramos y estar seguros que cada repetición duplica exactamente al original dentro de la precisión de nuestras observaciones. También podemos realizar un proceso que recorra los mismos estados intermedios, pero en sentido inverso.

Si bien todavía no contamos con los elementos para entender cuán enorme es la diferencia entre los procesos que son casi-estacionarios y aquéllos que no lo son, debería ser claro que al menos los procesos casi-estacionarios son mucho más fáciles de analizar que los otros: el grado de control que tenemos sobre la realización del proceso es inmensamente superior. Por eso es un paso importante en nuestro análisis poder realizar el ciclo de cuatro tiempos de tal manera que cada una de las transformaciones en el ciclo sea casi-estacionaria. Cuando estamos pensando en esta implementación del ciclo de cuatro tiempos, hablamos del *ciclo ideal de cuatro tiempos*. También se emplea la expresión *ciclo Otto ideal*, en homenaje al ingeniero Nikolaus August Otto, que fue el primero en fabricar motores de combustión interna económicamente viables.

• Propuesta de Actividades

• Sistemas de unidades: buscar información sobre el sistema MKS y el CGS. ¿Cómo se comparan las unidades fundamentales en uno y otro caso?

• Escalas de temperatura: comparar entre sí las escalas absoluta o Kelvin, Celsius y Fahrenheit.

• Termómetros: buscar información sobre cómo funcionan distintos termómetros, por ejemplo, un termómetro de gas, uno de mercurio y una termocupla. ¿En qué rango de temperaturas se usa cada uno?

Referencia: Gil y Rodríguez

Capítulo 2

La cuestión de la eficiencia

2.1. La física de la hamaca

Agotados por la lectura del Capítulo 1, nos vamos a la plaza a tomar aire. En la plaza hay dos hileras de hamacas, una para bebés y otra para chicos más grandes. En las hamacas para bebés hay un bebé que está siendo hamacado por su mamá. En la de los chicos grandes hay una nena hamacándose sin ayuda (Fig 2.1).

Obviamente tanto el bebé como la nena están en movimiento, y su movimiento se repite cíclicamente. Una primera idea es caracterizar el movimiento de cada uno por su velocidad v, pero esto tiene dos inconvenientes: el primero, es que no da cuenta del hecho de que, si quisiéramos detenerlos, parar a la nena es más difícil que parar al bebé, aún teniendo los dos la misma velocidad. A igual velocidad, la nena tiene *más movimiento* que el bebé, porque tiene más masa. Por eso mejor que la velocidad v es usar la *cantidad de movimiento* $m\,v$, donde m es la masa, ya sea de la nena o del bebé.

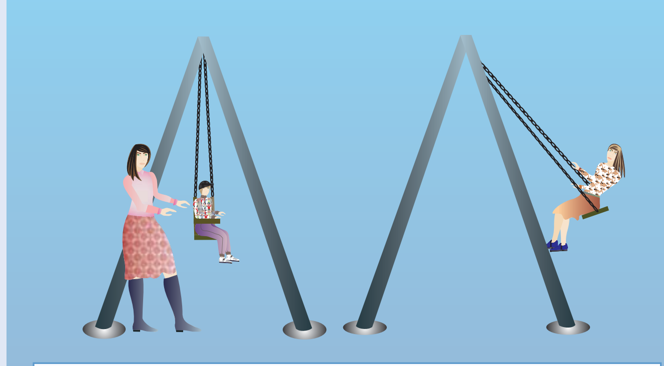


Fig. 2.1: Las dos hileras de hamacas, con el bebé siendo hamacado por su mamá y la nena hamacándose sola.

Sin embargo, velocidad y cantidad de movimiento comparten el segundo inconveniente, que es que cambian de signo cada vez que el movimiento cambia de sentido. Por lo tanto, obtenemos valores distintos (de hecho, tan distintos como pueden ser) cada vez que la hamaca pasa por la vertical, según pase de atrás hacia adelante o de adelante hacia atrás. Esto da una impresión equívoca, porque poner a la hamaca en movimiento cuesta el mismo esfuerzo en uno u otro sentido.

Por eso la manera más útil de caracterizar el movimiento con una única magnitud es la *energía cinética* $K = (1/2)mv^2$. Al tomar el cuadrado de la velocidad, en vez de la velocidad misma, nos evitamos tener que lidiar con su signo. En cuanto a unidades, si medimos la masa en *kg* y la velocidad en $m\,s^{-1}$, entonces las unidades de K son $kg\,m^2\,s^{-2}$. En el capítulo anterior vimos que

éstas son también las unidades del producto de la presión por el volumen, y que esta combinación recibe el nombre de Joule (*J*).

La energía cinética varía cíclicamente con el hamacado (de hecho, *K* completa dos ciclos para cada ciclo de la hamaca). Alcanza su valor máximo cuando la hamaca pasa por la vertical (que también es el punto en el que la altura respecto del suelo es mínima), y se anula (que, como *K* no puede ser un número negativo, es forzosamente su valor mínimo) cuando la hamaca alcanza su altura máxima sobre el nivel del suelo. Vemos que la energía cinética se comporta de manera complementaria con otra forma de energía mecánica, la *energía potencial* $V = m\,g\,h$, donde m es la masa (ya sea de la nena o del bebé), $g = 9{,}8\ m\ s^{-2}$ es la aceleración de la gravedad, y h es la altura medida desde el suelo. Si medimos la masa en kilogramos y la altura en metros, la energía potencial resulta expresada en Joule. Como m y g son constantes, V aumenta o disminuye siguiendo a la altura h. Por ejemplo, si la nena tiene una masa de 30 *kg* y en el punto de mayor altura llega a estar a 2 *m* del piso, entonces su energía potencial en ese momento vale $V = 588\ J$.

Si despreciamos efectos no mecánicos (ver más adelante) la energía mecánica $K + V$ permanece constante (ver Fig. 2.2). En nuestro ejemplo anterior, en el punto de altura máxima teníamos $K = 0$, porque en el punto de retorno la velocidad instantánea es cero, y $V = 588\ J$. Por lo tanto, la energía mecánica total permanece igual a 588 *J* en todo momento.

Supongamos que en el punto más bajo la nena pasa a 50 *cm* del suelo. Entonces su energía potencial en ese punto es de 147 *J*. El balance de energías dice que su energía cinética debe ser 441 *J*. Con este dato podemos deducir que la nena alcanza una velocidad máxima de $5{,}4\ m\ s^{-1}$, o sea alrededor de 20 kilómetros por hora.

Si la energía mecánica total permanece constante, pero ni la energía cinética ni la energía potencial son constantes cada una por su lado, debe existir un mecanismo que convierte energía cinética en potencial y viceversa. Ese mecanismo es el *trabajo* de la fuerza peso, que ahora pasamos a analizar.

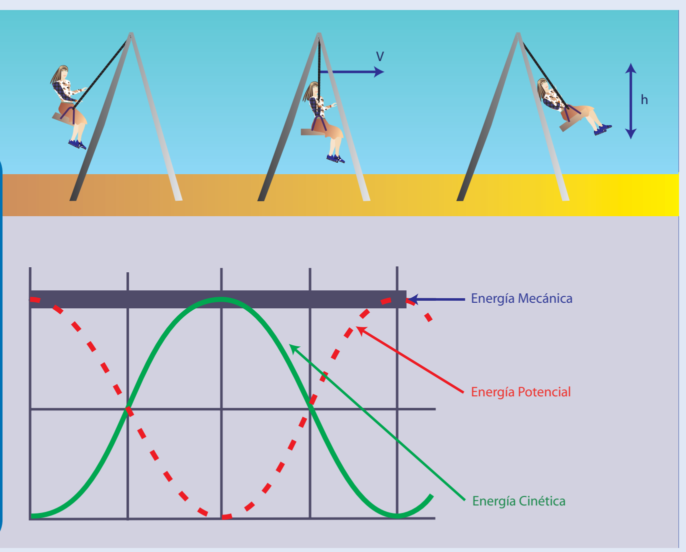


Fig. 2.2: *La energía mecánica, potencial y cinética en distintos momentos del ciclo de hamacado. En la primera posición, la nena ha alcanzado la altura máxima h. La energía cinética se anula y la energía potencial es igual a la total. En el medio del ciclo, la altura es mínima y la velocidad v es máxima. Si contamos las alturas desde la posición mínima, más que desde el piso, entonces es a la inversa: ahora la energía potencial es cero, y la energía cinética equivale a la total. Luego el ciclo se repite.*

2.2. Energía mecánica y trabajo

Como ya hemos dicho, si sólo consideramos fenómenos mecánicos, la energía mecánica $K+V$ es constante. Sin embargo, sus dos manifestaciones, la energía cinética K y la energía potencial V no se conservan por separado. La energía mecánica cambia constantemente de forma, manifestándose como pura energía cinética cuando la hamaca pasa por la vertical, como pura energía potencial cada vez que la hamaca alcanza su altura máxima, o como una mezcla de ambas en proporciones variables. Sin embargo, en medio de tanto cambio la energía mecánica total permanece constante.

El mecanismo que transforma energía cinética en potencial y viceversa es el *trabajo* de la fuerza peso. En general, cuando un cuerpo se desplaza bajo la acción de una fuerza, el trabajo de la fuerza es el producto de la fuerza por el desplazamiento *en la dirección de la fuerza*. En nuestro problema hay dos fuerzas principales, el peso y la tensión de las cadenas que sostienen a la hamaca. Pero la tensión actúa en la dirección radial, mientras que el desplazamiento es puramente tangencial al arco de círculo descripto por la hamaca. Por lo tanto *la tensión no realiza trabajo*. En cambio, la fuerza peso es vertical, de manera que el trabajo de la fuerza peso es el producto del peso por la componente vertical del desplazamiento.

En símbolos, la fuerza peso es $(-1)m\,g$, donde el signo nos recuerda que el peso apunta hacia el piso. Por lo tanto, si la hamaca pasa de una altura h_1 a una altura h_2, la fuerza peso realiza un trabajo $W = (-1)mg\,(h_2-h_1)$. Es evidente que el cambio en la energía potencial es directamente $(-W)$. Como la energía mecánica total se conserva, el cambio en la energía cinética es simplemente W. La energía cinética aumenta cuando la hamaca pasa de una altura superior a una altura inferior.

2.3. La energía mecánica NO se conserva

En el mundo real, la energía mecánica no se conserva. Eso es evidente en el caso del bebé, que vuelve al reposo después de unas pocas oscilaciones si la mamá deja de hamacarlo. Sin embargo, la no conservación de la energía mecánica tiene una manifestación aún más espectacular en el caso de la nena. La nena empieza a jugar empujándose con los pies hasta una posición apenas desviada de la vertical; luego levanta los pies del piso, y mediante una combinación de echar el cuerpo hacia atrás o adelante y de levantar o bajar las piernas va ganando amplitud en cada oscilación. Después de unos pocos ciclos, está alcanzando alturas bastante respetables, casi a nivel con el travesaño del pie de las hamacas. Durante todo este proceso, la nena no tiene ningún apoyo externo ni toca el piso en ningún momento.

Por lo tanto, debemos concluir que la energía mecánica se puede convertir en *otra cosa* (en el caso del bebé), pero también se puede generar a partir de *otra cosa* (en el caso de la nena). Concretamente, lo que ocurre es lo

siguiente: cuando hablamos de la altura *h* de la hamaca, en realidad estamos hablando de una altura promedio respecto a las posiciones de las distintas partes del cuerpo de la nena. Al cambiar de posición, la nena consigue elevar ese promedio, aún sin un desplazamiento de la hamaca misma. De esa manera gana energía potencial, que eventualmente se convierte en energía cinética por acción del trabajo de la fuerza peso. Pero nada es gratis, si la nena siguiera jugando de esta manera toda la tarde terminaría realmente muy cansada. En última instancia la nena está fabricando energía mecánica a partir de la capacidad de sus músculos de contraerse; el cansancio o fatiga marca el agotamiento de esta capacidad. En el caso del bebé también encontramos la contracción muscular como origen de la energía mecánica de la hamaca, pero en este caso los músculos son de la mamá.



Julius Robert Mayer
(1814-1878)

2.4. Otras formas de energía y otras formas de trabajo

Los ejemplos del bebé y de la nena muestran que, para obtener una representación útil de la capacidad de un sistema de generar movimiento es necesario ampliar el concepto de energía mecánica. Llamamos *energía*, a secas, a toda propiedad de un sistema que se puede convertir en energía mecánica, ya sea del mismo sistema o de otro. El concepto de energía es un concepto cuantitativo: la cantidad de energía es la energía mecánica que se puede obtener del aprovechamiento integral de esa capacidad (lo cual indica, de paso, que la energía se mide en Joule). El cuerpo de la nena tiene energía, porque a través de la contracción muscular la nena puede moverse, correr y hamacarse. Una cucharada de azúcar tiene energía, porque a través del metabolismo la nena convierte el azúcar ingerido en capacidad de contracción muscular. Una pila de 1,5 Volt tiene energía, porque se puede usar para hacer funcionar el motor de un juguete. Una barra de uranio tiene energía, porque se puede emplear en una central nuclear para generar energía eléctrica, con la que se puede, entre otras cosas, recargar las baterías del juguete. Además, la energía es una propiedad extensiva: la energía de dos pilas es el doble de la de cada una.



Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz
(1821–1894)

Así como existen diversas formas de energía, existen diversas formas de convertir una forma de energía en otra o, de pasar energía de un sistema a otro. Llamamos *trabajo* a toda forma de intercambio de energía entre dos sistemas que involucra un cambio en una propiedad extensiva. Así, cuando la mezcla se enciende y empuja el pistón, está realizando trabajo, ya que está involucrado el aumento del volumen de la cámara de combustión. En este caso hablamos de *trabajo de volumen*.

Para obtener una expresión cuantitativa del trabajo de volumen realizado por la mezcla, supongamos que damos vuelta el cilindro, de manera que la presión de la mezcla actúa contra el peso $M\,g$ del pistón; despreciamos la presión del aire circundante. Si, bajo la acción de la mezcla, el pistón se eleva una distancia h, entonces su energía mecánica se incrementa en $W = Mgh$, que es el trabajo de volumen realizado por la mezcla.

Multiplicando y dividiendo por el área A del pistón, obtenemos

$$W = \left(\frac{Mg}{A}\right)(Ah) \qquad (2.4.1)$$

Reconocemos que el cociente Mg/A es la presión externa P_{ext}sobre la mezcla, debida al peso del pistón, mientras que $\Delta V = Ah$ es el cambio en el volumen de la cámara de combustión.

O sea que finalmente

$$W = P_{ext}\Delta V \qquad (2.4.2)$$

(aquí Δ es la letra griega *delta* mayúscula, de modo que esta expresión se leería *trabajo igual a presión externa por delta V*). La expresión que encontramos generaliza el esquema de *fuerza por desplazamiento* que define el trabajo mecánico. En este caso, la fuerza es reemplazada por el valor de una propiedad intensiva (la presión), mientras que el desplazamiento se refiere al cambio en una cantidad extensiva (el volumen).

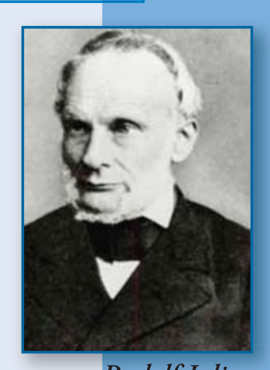
El detalle de que la presión que aparece en la fórmula 2.4.2 para W sea la presión externa es significativo, ya que nos permite aplicar la fórmula aún para transformaciones que no son casi-estacionarias, en las cuales podría no haber una presión interna bien definida.

Por ejemplo, cuando se enciende la chispa en nuestro cilindro, la mezcla inmediatamente adyacente a la bujía se calienta, más que aquélla que está más alejada. Mientras perdura esta diferencia de temperatura, no es posible hablar de una única presión para toda la cámara de combustión. En el caso casi estacionario, esta distinción, entre la presión externa y la interna no hace diferencia, ya que ambas presiones permanecen iguales entre sí en todo punto del proceso.

2.5. La Primera Ley de la Termodinámica

En este punto poseemos los elementos para enunciar la Primera Ley de la Termodinámica.

La Primera Ley afirma que, si definimos la *energía interna* de un sistema como la suma total de todas las formas de energía en el sistema, entonces esta energía interna es una función de estado. O sea que, cuando el sistema alcanza el equilibrio, la energía interna queda determinada por la naturaleza de ese equilibrio, pero es completamente independiente de la historia previa del sistema. En el caso de la cámara de combustión, es un hecho observacional que para especificar un estado de equilibrio basta conocer los valores de la temperatura, el volumen y el número de partículas. Por lo tanto, dar estos tres números también define el valor de la energía interna. No hace falta nada más.



Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822-1888)

Es importante no perder de vista la audacia de la Primera Ley. Robert Mayer, James Joule, Hermann von Helmholtz y Rudolf Clausius formularon la Primera Ley entre 1840 y 1850. En ese entonces se tenía apenas un conocimiento rudimentario de los fenómenos electromagnéticos. A ninguno de

los padres fundadores de la termodinámica se le hubiera ocurrido incluir la energía de los campos electromagnéticos en la suma total que constituye la energía interna. Muchísimo menos estaban enterados de la equivalencia entre masa y energía, que es parte de la Teoría de la Relatividad de Einstein de 1905, de manera que jamás hubieran pensado en incluir la energía nuclear en sus consideraciones. Con ese precedente, realmente no hay ningún motivo para pensar que hoy estemos en condiciones de redactar una lista definitiva de todas las formas de energía posibles. Sin embargo, la Primera Ley era válida entonces, es válida ahora, y no tenemos motivos para pensar que deje de valer en el futuro previsible.



Lars Onsager
(1903-1976)

Una consecuencia inmediata de la Primera Ley es el *principio de la conservación de la energía*. Como la energía (de ahora en más obviamos la palabra *interna*, puesto que es el único tipo de energía que vamos a discutir en este libro) es función de estado, mientras un sistema permanezca en un estado de equilibrio dado, su energía no va a cambiar. Esto es menos obvio de lo que parece.

Consideremos nuevamente la cámara de combustión invertida sosteniendo el peso del pistón con la presión de la mezcla. La cámara más el pistón se puede considerar dos componentes de un sistema mayor. Cuando el pistón comprima la mezcla hasta que la fuerza de la presión compense al peso, el sistema va a llegar al equilibrio. Sin embargo, como en el caso de la cámara doble de la Fig. 1.9, éste es un equilibrio dinámico. Eso quiere decir que, aunque la posición del pistón se mantiene cerca de un valor medio dado, nunca está realmente quieto. Constantemente se producen fluctuaciones espontáneas, por las que el pistón adquiere energía potencial y la mezcla hace trabajo de volumen.

La energía del sistema global no cambia, porque el sistema global permanece en equilibrio, y es la suma de las energías de la mezcla y del pistón, porque es una propiedad extensiva.

Para que la suma no cambie, al hacer trabajo de volumen la mezcla debe perder exactamente la cantidad de energía que gana el pistón. Ahora, lo que vale para una transformación espontánea dentro de un sistema en equilibrio, vale también para cualquier otra transformación (esta observación a veces recibe el nombre de *Principio de Onsager*). Concluimos que, un sistema que realiza trabajo (de volumen o de cualquier otro tipo) reduce su energía en exactamente la misma cantidad.

Una primera conclusión es que el trabajo es un mecanismo que permite transferir energía de un sistema a otro, de manera tal que la suma de las energías de los sistemas intervinientes se conserve. Se puede extraer una segunda conclusión, quizás menos esperada: el trabajo *no puede ser* la única manera de transferir energía entre dos sistemas.

2.6. El concepto de calor

Acabamos de ver que realizar trabajo es una forma de comunicar energía entre dos sistemas.

Ahora veremos que no puede ser la única manera posible.

Volvamos al ciclo Otto de cuatro tiempos (ver Fig. 1.6). Durante la transición de (**A**) a (*B*), el pistón realiza trabajo sobre la mezcla al comprimirla. Entre (*B*) y (*C*) las propiedades extensivas (volumen y número de partículas) de la mezcla no cambian, y por lo tanto no hay intercambio de trabajo. Entre (*C*) y (*D*) la mezcla hace trabajo de volumen sobre el pistón. Finalmente entre (*D*) y (**A**) el trabajo neto es cero, ya que las corridas del pistón hacia arriba (expulsando mezcla) y hacia abajo (inyectando mezcla) se realizan a la misma presión y no hay cambio neto de volumen.

Para que el auto se mueva, el trabajo que la mezcla hace sobre el pistón debe superar al que el pistón hace sobre la mezcla. Si los únicos intercambios de energía fuesen los ya contabilizados, la mezcla volvería al punto (**A**) con menos energía que la de partida. Pero eso no puede ser, porque la energía es función de estado: su valor no depende de la historia previa del sistema. Por lo tanto, tiene que haber habido otros intercambios de energía, que aún no hemos contabilizado.

Llamamos *calor* a un intercambio de energía entre dos sistemas que no es trabajo. Por ejemplo, en el caso del bebé habíamos notado que si la mamá dejaba de hamacarlo, el bebé perdía rápidamente su energía mecánica. Puesto que no hay ningún proceso que podamos identificar como trabajo, debemos concluir que la energía mecánica del bebé es transferida al medio ambiente en forma de calor. Un análisis más detallado muestra que el calor se genera por rozamiento en los soportes de la hamaca.

Es interesante notar que es posible bloquear el intercambio de calor entre dos sistemas, de manera tal que todo intercambio de energía sea necesariamente debido a algún tipo de trabajo. Una forma de lograr esto es que la interfase entre ambos sistemas sea un material aislante (como el telgopor) o mejor todavía una zona de vacío (como entre las paredes de un termo). Otra forma es realizar una transformación muy veloz: transferir calor de un sistema a otro normalmente lleva tiempo, de manera que en transformaciones muy rápidas no se llega a intercambiar calor. Una transformación termodinámica sin intercambio de calor se dice *adiabática*.

2.7. Gases ideales y el diagrama *P-V*

En este punto es conveniente realizar una digresión para presentar un tipo de sistema físico, el *gas ideal*, y un método de representación gráfica, el diagrama *P-V*, que serán extremadamente útiles en el resto de nuestra discusión.

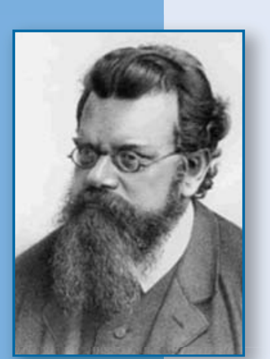
Primero tenemos que introducir el concepto de *temperatura absoluta*. Si un sistema tiene una temperatura de $t^{o}C$, entonces decimos que su temperatura absoluta es de $T = (273{,}15 + \mathrm{t})K$. En esta fórmula la *K* se lee *grado Kelvin*

y es la unidad de temperatura absoluta. Por lo tanto, una mezcla de agua líquida y vapor de agua a $10^5 Pa$ tiene una temperatura absoluta de 373,15 K y una mezcla de agua líquida y hielo tiene 273,15 K.

Un sistema hipotético que tuviera una temperatura de $-273{,}15^{\circ}C$ tendría una temperatura absoluta de 0 K, y diríamos que se encuentra en el *cero absoluto*.

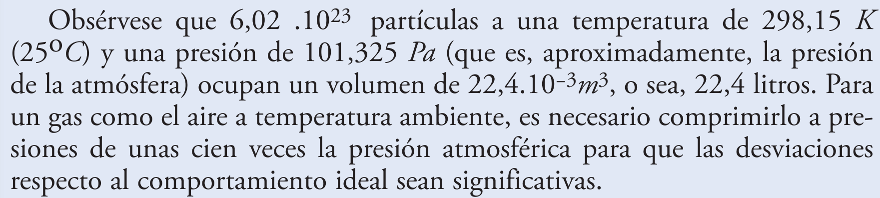
Decimos que un gas, por ejemplo el aire en la cámara de combustión de nuestro cilindro, se comporta como un gas ideal si en todo estado de equilibrio los valores de presión P, volumen V, temperatura absoluta T y número de partículas **N** en equilibrio están vinculados entre sí por la *ecuación de estado*

$$PV = Nk_B T \qquad (2.7.1)$$



Ludwig Edward Boltzmann
(1844-1906)

donde k_B es la *constante de Boltzmann*, cuyo valor es de $k_B \approx 1{,}38 \times 10^{-23} JK^{-1}$.



Obsérvese que $6{,}02 \cdot 10^{23}$ partículas a una temperatura de 298,15 K (25$^{\circ}C$) y una presión de 101,325 Pa (que es, aproximadamente, la presión de la atmósfera) ocupan un volumen de $22{,}4 \cdot 10^{-3} m^3$, o sea, 22,4 litros. Para un gas como el aire a temperatura ambiente, es necesario comprimirlo a presiones de unas cien veces la presión atmosférica para que las desviaciones respecto al comportamiento ideal sean significativas.

Una de las propiedades más notables de los gases ideales es que la energía de un gas ideal depende exclusivamente de la temperatura absoluta y del número de partículas. Esta propiedad se demuestra mediante el *experimento de Joule*.

Para describir este experimento en detalle, volvamos a la cámara doble de la Fig. 1.9.

Supongamos que las paredes de la cámara y el pistón están hechas de un material que bloquea el paso de calor. Llenamos la cámara izquierda de aire, hacemos el vacío en la cámara derecha, y soltamos el pistón. Si hacemos el experimento con un *gas real*, vemos que el gas se enfría al expandirse. Sin embargo, si lo hacemos con un gas ideal, notamos que la temperatura permanece constante.

Para analizar este problema, necesitamos recordar que, como hemos demostrado más arriba, el trabajo de volumen está determinado por la presión *externa*. En el caso de una expansión en vacío la presión externa se anula, y por lo tanto no hay trabajo de volumen.

Como tampoco hay intercambio de calor, porque hemos forrado la cámara para impedirlo, no hay variación en la energía: el estado al que se llega luego de la expansión tiene la misma energía que el estado inicial.

Nótese que para llegar a esta conclusión no hemos utilizado ninguna propiedad del volumen del estado final; lo único que realmente hace falta saber es que el estado final tiene el mismo número de partículas y la misma temperatura que el estado inicial. Lo que hemos demostrado es que, como habíamos enunciado previamente, todos los estados de un gas ideal que tie-

nen el mismo número de partículas y la misma temperatura tienen la misma energía.



Nikolaus August Otto (1832-1891)

El diagrama P-*V*

Dado que conocemos la ecuación de estado, para un gas ideal es posible especificar el estado del gas (si está en equilibrio, por supuesto) dando los valores de la presión, el volumen y el número de partículas. Como en nuestro problema del ciclo de cuatro tiempos el número de partículas permanece constante, es posible distinguir los distintos estados por los que pasa la cámara de combustión dando simplemente los valores de presión y volumen para cada uno.

Para representar gráficamente esta descripción, adoptamos el llamado diagrama *P-V*. En un par de ejes cartesianos, representamos los valores de volumen sobre el eje horizontal, y los valores de presión en el eje vertical. En el diagrama *P-V*, el ciclo Otto ideal (o sea, cuando todas las transformaciones, además, son casi-estacionarias) se ve como en la figura 2.3. Los cuatro vértices *A*, *B*, *C* y *D* representan los cuatro momentos del ciclo señalados en la Fig.1.6.

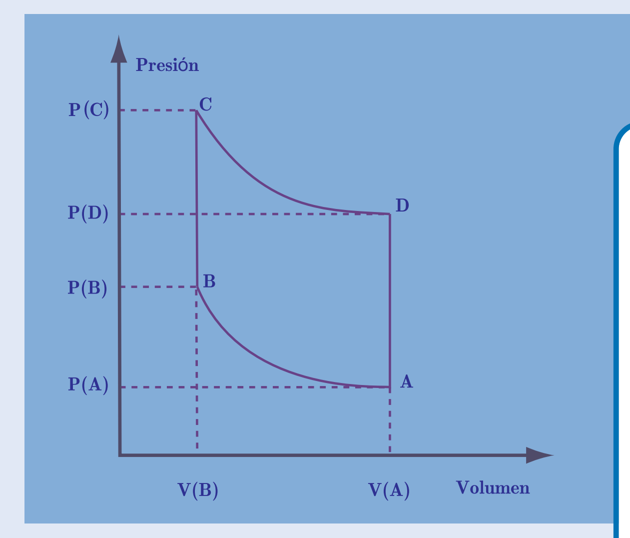


Fig.: 2.3: *El ciclo Otto ideal en el diagrama P-V. Las escalas de volumen y presión son arbitrarias. El paso de A a B representa la compresión adiabática de la mezcla. Entre B y C se produce la combustión, liberando calor que es absorbido por el aire en la cámara de combustión a volumen constante. El tramo CD representa la carrera del pistón bajo la presión del aire. Este es el tramo en el que se realiza el trabajo útil que se extrae del ciclo. Al igual que el tramo AB, el tramo CD puede representarse como una expansión adiabática. Finalmente, el tramo DA representa, de una manera muy idealizada, la vuelta a la condición inicial.*

Una propiedad fundamental del diagrama *P-V* es que, si un sistema realiza un proceso casi-estacionario que se puede representar por un camino cerrado en el diagrama *P-V* , entonces el trabajo neto entregado por el sistema es igual al área encerrada por el ciclo, si éste se describe en el sentido de las agujas del reloj (ver Fig. 2.4). Si el ciclo se describe en sentido inverso, entonces el área encerrada representa el trabajo *absorbido* por el sistema.

Esto es más o menos evidente cuando el ciclo está compuesto por tramos a presión o a volumen constante, pero es cierto para todo ciclo casi-estacionario.

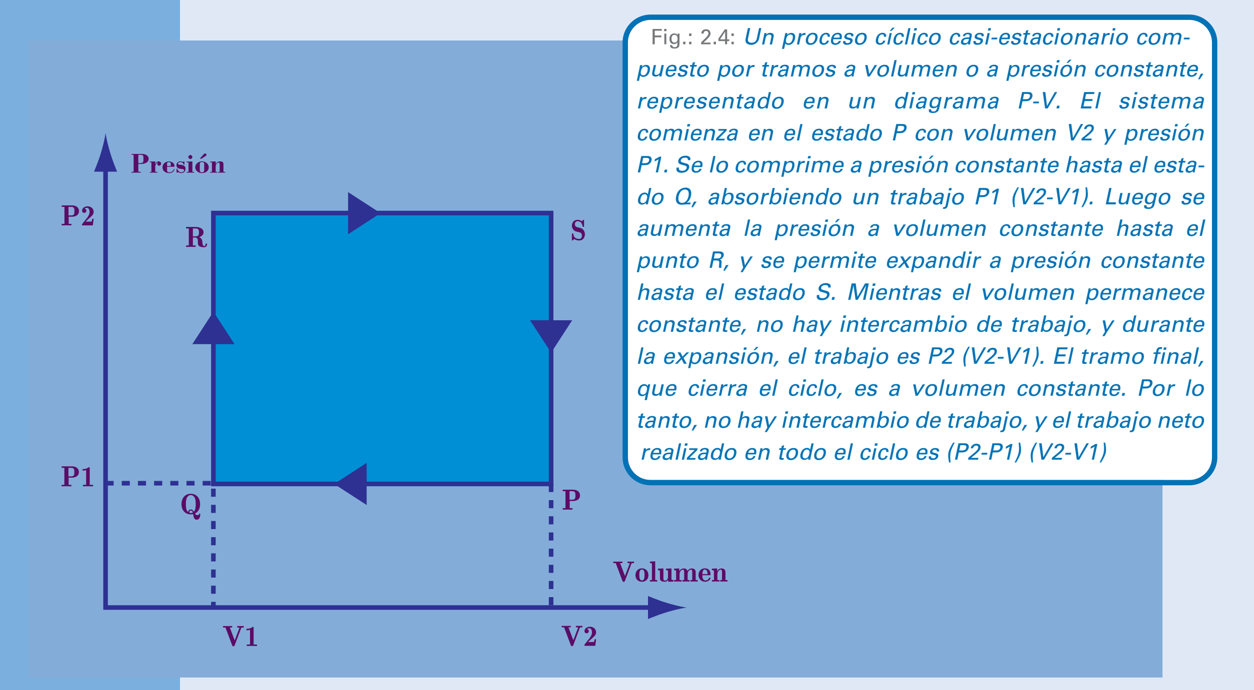


Fig.: 2.4: *Un proceso cíclico casi-estacionario compuesto por tramos a volumen o a presión constante, representado en un diagrama P-V. El sistema comienza en el estado P con volumen V2 y presión P1. Se lo comprime a presión constante hasta el estado Q, absorbiendo un trabajo P1 (V2-V1). Luego se aumenta la presión a volumen constante hasta el punto R, y se permite expandir a presión constante hasta el estado S. Mientras el volumen permanece constante, no hay intercambio de trabajo, y durante la expansión, el trabajo es P2 (V2-V1). El tramo final, que cierra el ciclo, es a volumen constante. Por lo tanto, no hay intercambio de trabajo, y el trabajo neto realizado en todo el ciclo es (P2-P1) (V2-V1)*

2.8. Lo que se compra y lo que se da: la eficiencia del ciclo de cuatro tiempos

Volvamos al ciclo Otto. Hemos concluido que, durante el ciclo, el cilindro realiza trabajo (puesto que eventualmente el auto se mueve). Como la variación de energía total en el proceso cíclico tiene que ser cero, este trabajo debe ser compensado por un intercambio (opuesto) de calor. Nuestra primera pregunta es en qué momento del ciclo se realiza ese intercambio.

De hecho, podemos identificar fácilmente dos fuentes de transferencia de calor. Por un lado, al pasar de (**B**) a (**C**) se libera una gran cantidad de calor por la ignición del combustible.

En términos energéticos, la energía química del combustible se convierte en calor y es transferida al aire de la cámara de combustión, que a su vez la transfiere al pistón bajo la forma de trabajo de volumen. Por otro lado, a lo largo de todo el ciclo tenemos transferencia de calor por las paredes del cilindro, además de calor generado por fricción en las partes móviles (como en el caso del bebé en su hamaca).

El calor neto, o sea el aportado por el combustible menos las pérdidas por conducción y fricción, es exactamente igual al trabajo neto, y provee la energía mecánica que hace que el auto se mueva. Pero, claramente, los dos tipos de calor no son lo mismo. El calor aportado por el combustible es, en última instancia, lo que uno paga en la estación de servicio. Las pérdidas, como lo indica su nombre, son una pura molestia: lo único que hacen es que una frac-

ción del calor aportado por el combustible no sirva para lo que nosotros queremos (o sea, que el auto se mueva) sino que simplemente se disipe en el medio ambiente, como la energía mecánica del bebé.

Por supuesto, lo ideal sería un auto que ande solo. Esto es posible mientras el auto esté fuera de equilibrio, por ejemplo, si lo ponemos en pendiente y soltamos el freno. Pero, luego de un tiempo más o menos breve, el auto llega al equilibrio (por supuesto, el equilibrio podría ser el de un montón de chatarra). A partir de ese punto la suma de todas las formas de energía dentro del auto debe permanecer constante. Para que el auto adquiera energía mecánica, por lo tanto, es necesario convertir alguna otra forma de energía almacenada en algún dispositivo dentro del auto (energía química en el combustible, energía eléctrica de una batería, la energía mecánica de un volante rotando dentro del auto, o incluso energía nuclear, como en el caso de un submarino nuclear). Cuando ese depósito de energía se agota, el auto se detiene. Aún un auto funcionando mediante paneles solares requiere un suministro continuo de energía, en este caso proveniente del Sol.

Si no podemos lograr que el auto funcione solo, al menos queremos que cada peso que gastamos en combustible rinda en términos de movimiento del auto. A fin de cuentas, queremos un auto, no una estufa. Eso se llama *eficiencia 1*.

El gran descubrimiento de Carnot fue que la eficiencia 1 es inalcanzable. No importa cuán bien lubriquemos el interior del cilindro, qué combustible usemos, de qué aleación hagamos el motor, a la eficiencia 1 no vamos a llegar. De hecho, para cada ciclo (en particular para el ciclo Otto) existe una eficiencia máxima teórica, que es bien menor a 1.

El enunciado de que es imposible alcanzar la eficiencia 1 se conoce como Segunda Ley de la Termodinámica. Menos obvio, a partir de este enunciado cualitativo, es posible deducir una serie de conexiones cuantitativas, gracias a las cuales es posible calcular rigurosamente la eficiencia máxima de cualquier ciclo dado.

Pero está cayendo el Sol, de manera que el bebé y la nena se volvieron a sus casas, y nosotros tenemos que pasar al tercer capítulo.

• Propuesta de Actividades

• Formas de energía: buscar información sobre distintas fuentes de energía (combustibles fósiles, biocombustibles, hidrógeno, energía hidráulica, eólica, geotérmica, solar, fusión y fisión nuclear). Comparar las ventajas y desventajas de cada una respecto a las otras.

Referencia: Buch

Capítulo 3

¿Existe el motor óptimo?

3.1. La Segunda Ley de la Termodinámica dice que no hay motores perfectos

El Capítulo anterior terminaba planteando si, dado que es imposible construir un auto que funcione sin combustible, al menos es posible construir uno que convierta toda la energía almacenada en el combustible en energía de movimiento del auto. Un auto capaz de tal cosa tendría eficiencia 1. El hecho es que nadie jamás ha podido construir un auto así, de manera que se cree que tal cosa es imposible. La afirmación de que es imposible construir un auto de eficiencia 1 constituye la Segunda Ley de la Termodinámica.

Lo notable es que, si uno acepta la Segunda Ley, entonces es posible *demostrar* que uno no puede ni siquiera aproximarse a la eficiencia 1. Más exactamente, existe un límite teórico a la eficiencia que se puede alcanzar con un motor dado. En el caso del ciclo Otto, este límite depende de la relación de compresión, es decir, del cociente entre el volumen de la cámara de combustión cuando el pistón está en el punto superior de la carrera ((**B**) y (**C**) en Fig. 1.6), y cuando está en el punto inferior ((**A**) y (**D**) en Fig. 1.6). El hecho de poder extraer conclusiones tan terminantemente cuantitativas de un enunciado tan aparentemente cualitativo como "*no construirás un auto de eficiencia* 1" es parte del encanto de la termodinámica.

En todo caso, nótese que, ahora, el ingeniero tiene dos problemas. Un problema es encontrar el ciclo cuya eficiencia teórica esté lo más cerca de 1 que se pueda. Este problema lo resolvió Carnot, que describió un ciclo que, de hecho, es el óptimo desde el punto de vista de la eficiencia. El otro problema es estimar, dado un motor o una planta de generación de potencia, cuán cerca o lejos están de la eficiencia máxima teórica para su ciclo de operación, y de la del ciclo de Carnot.



Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832)

Por supuesto, la eficiencia es sólo uno de los criterios que el ingeniero puede querer aplicar para elegir un diseño por sobre otro. Por ejemplo, hasta ahora sólo hemos hablado de la energía total convertida en movimiento del pistón por ciclo, pero normalmente a uno le importa también la potencia, que es el cociente entre la energía producida y la duración de cada ciclo; la potencia se mide en $J\ s^{-1}$, o sea Watt (W). El ciclo de Carnot es desastroso desde el punto de vista de la potencia, porque se busca que cada transformación dentro del ciclo sea casi-estacionaria, o sea, que tome un tiempo larguísimo. Otros criterios que uno puede querer emplear son utilizar las for-

mas de combustible accesibles, la portabilidad y robustez del motor, minimizar daños al medio ambiente, etc.

3.2. Enunciado de la Segunda Ley

La Segunda Ley de la Termodinámica es el enunciado riguroso de la intuición de que las dos grandes formas de intercambiar energía entre dos sistemas, trabajo y calor, no son completamente simétricas entre sí. Recordemos que hablamos de trabajo cuando podemos asociar el cambio en la energía con la variación de una propiedad extensiva; por ejemplo, distintos tipos de trabajo están asociados a cambios en el volumen de una cámara de combustión, la carga de un capacitor, la altura de un peso o la magnetización del núcleo de hierro de un electroimán. Cuando tal identificación no es posible, decimos que la energía se intercambia bajo forma de calor. La Primera Ley de la Termodinámica dice que todo intercambio de energía se puede clasificar como trabajo o como calor, y que la diferencia entre el calor absorbido y el trabajo entregado por un sistema en una transformación termodinámica depende únicamente del punto de llegada y del punto de partida de la transformación. En particular, en todo proceso cíclico el trabajo total entregado al final de un ciclo es exactamente igual al calor total absorbido.

Hasta acá, trabajo y calor aparecen como dos caras de la misma moneda. La Segunda Ley viene a decir que eso no es así: trabajo y calor no son dos conceptos equivalentes. La diferencia es que es fácil convertir una cierta cantidad de trabajo íntegramente en calor, pero es imposible realizar la transformación inversa. La hamaca del bebé convierte íntegramente el trabajo realizado por la mamá en calor, a través de la fricción en los apoyos de la hamaca. El proceso inverso, el auto de eficiencia 1, que convierte en trabajo de volumen todo el calor entregado por el combustible, es imposible.

La gloria de la termodinámica es que permite transformar este enunciado cualitativo y casi de sentido común en una serie de predicciones rigurosas y cuantitativas acerca del comportamiento de sistemas sumamente reales: un auto, una central nuclear, un tubo de ensayo, el Universo entero o nuestro propio cuerpo

La verdad es que no existe al día de hoy un enunciado definitivo de la Segunda Ley; el problema de encontrar un enunciado que sea absolutamente satisfactorio desde los puntos de vista físico, lógico y matemático es todavía un problema abierto. Sin embargo, hay dos enunciados tradicionales que tienen el atractivo de dos piedras que han rodado mucho por el río del tiempo y han sido pulidas a la perfección. Uno de ellos es el enunciado de Clausius que dijo que no existía un proceso que tuviera, como único resultado, extraer una cierta cantidad de calor de un sistema a una temperatura dada, y entregarla a otro sistema a una temperatura superior. Y, el otro, es el enunciado de Kelvin (también llamado de Kelvin-Planck) que afirmaba que no existía un proceso que tuviera como único resultado extraer una cierta cantidad de calor

de un sistema a una temperatura dada, y convertirla íntegramente en trabajo.

Dada la cláusula de *único resultado*, los procesos en cuestión deben ser necesariamente cíclicos. Si el proceso es el ciclo Otto, y el sistema a una temperatura dada es el combustible que, al reaccionar libera calor y lo entrega al aire de la cámara de combustión, el enunciado de Kelvin dice que jamás *todo* ese calor se convierte en trabajo de volumen. O sea, no hay autos de eficiencia 1.

Nótese que el enunciado de Clausius no quiere decir que sea imposible fabricar una heladera. Lo que no se puede hacer es una heladera que no haga falta enchufar. Mientras la heladera está enchufada, además de transferir calor del interior (frío) al exterior (caliente), también absorbe trabajo (eléctrico) de la línea de alimentación, y por lo tanto no satisface el requisito de que la transferencia de calor sea el *único resultado* del ciclo (el otro resultado es que a fin de mes nos llega la cuenta de la luz).

Los enunciados de Clausius y de Kelvin son equivalentes; si uno dispusiera de un proceso que viola uno de ellos, es fácil construir un proceso que viola el otro. Nosotros adoptaremos el enunciado de Kelvin, que es más directamente relevante a nuestra discusión.

3.3. Entropía

El resto de nuestra discusión va a estar basado en un resultado cuantitativo que es *consecuencia* de la Segunda Ley, tal como la hemos enunciado. La conexión entre los enunciados que hemos visto y el resultado que expondremos a continuación no es obvia en absoluto; en el capítulo 4 comentaremos algunos de los pasos intermedios en la deducción.

En el capítulo 1 introdujimos el concepto de función de estado. Las funciones de estado son aquellas variables del sistema que tienen la propiedad de que, su valor en un estado de equilibrio dado, depende del estado en cuestión, pero no de la historia previa del sistema. La Segunda Ley implica la existencia de una *función de estado* extensiva, la *entropía* S tal que:

a) si un sistema sufre una transformación casi-estacionaria a temperatura constante T entre un estado inicial 1 y un estado inicial 2, entonces el calor Q absorbido por el sistema está dado por

$$Q_{casi-estacionario} = T\left\{S\left[2\right] - S\left[1\right]\right\} \tag{3.3.1}$$

b) en toda otra transformación a temperatura constante vale la *desigualdad de Clausius*

$$Q \leq T\left\{S\left[2\right] - S\left[1\right]\right\} \tag{3.3.2}$$

Que la entropía sea función de estado es la más importante de sus, muchas y notables, propiedades. En particular quiere decir que el lado derecho de la desigualdad de Clausius, depende exclusivamente de los puntos final e inicial de la transformación, mientras que, el lado izquierdo depende

de los detalles de la misma. Por ejemplo, como *S* es función de estado, si el proceso es cíclico además de ser a temperatura constante, el estado 1 es igual al estado 2 y el lado derecho de la desigualdad de Clausius se anula. Por lo tanto, la desigualdad de Clausius para un proceso cíclico a temperatura constante se reduce a $Q \leq 0$. Recordemos que *Q* representa el calor *absorbido* por el sistema; un valor de *Q* negativo quiere decir que el sistema no está absorbiendo calor, sino entregando una cantidad de calor $Q_{\text{para afuera}} = -Q$.

Generaciones de físicos e ingenieros se han maravillado ante el hecho de que la desigualdad de Clausius sea efectivamente eso, una desigualdad, a diferencia de otros enunciados célebres que se expresan como identidades ($F = ma$, $E = mc^2$, $V = R\,I$, etc.). El caso es que esto no es simplemente para darse margen de maniobra. Hay veces que vale la identidad, pero otras veces vale la desigualdad estricta: *Q* es efectivamente menor que $T\,\{S\,[2]\text{-}S[1]\}$.

El caso típico donde la desigualdad de Clausius es estricta es el *experimento de Joule*, es decir, la expansión en vacío de un gas ideal, que hemos discutido en el Capítulo 2.

Supongamos que inicialmente tenemos $\mathbf{N} = 10^{22}$ partículas en un volumen $V = 10^{-3}\ m^3$ (o sea, un litro) a una temperatura de $T = 300\ K$ (es decir, unos $27^{o}C$), y que luego de la expansión **N** y *T* no han cambiado, mientras que *V* ha crecido al doble. Estos valores especifican completamente los estados inicial y final, y por lo tanto son todo lo que necesitamos para evaluar ambos lados de la desigualdad de Clausius. Por supuesto, el lado izquierdo es cero, puesto que ni las paredes de la cámara ni el pistón permiten el intercambio de calor.

En cambio, puede demostrarse que el lado derecho es estrictamente positivo, por lo cual la desigualdad de Clausius es estricta.

Para mostrar que el lado derecho es estrictamente positivo utilizaremos que el valor del lado derecho es independiente de la transformación en particular, siempre que los estados inicial y final sean los mismos. Vamos a apelar a esta propiedad de la entropía para calcular el lado derecho utilizando *otro* camino intermedio, a saber: una expansión casi-estacionaria a temperatura constante. En este caso, el lado derecho es igual al calor absorbido.

Como hemos visto en el capítulo 2, cuando consideramos una expansión casi estacionaria a temperatura constante de un gas ideal, la energía también permanece constante. Para eso es necesario que en cada momento el calor absorbido sea igual al trabajo de volumen.

Pero, a diferencia de la expansión en vacío, en este caso *sí* hay trabajo de volumen, ya que para que el proceso sea casi-estacionario, la presión externa debe ser indistinguible de la presión interna. Por lo tanto, para la expansión casi-reversible a temperatura constante,

$Q_{\text{casi-estacionario}} = T\,\{S\,[2]\text{-}S[1]\} > 0$, como queríamos demostrar.

3.4. El principio de aumento de la entropía

En realidad, la Segunda Ley determina la relación entre el cambio en la entropía y el calor intercambiado para cualquier tipo de proceso termodinámico, no sólo los procesos a temperatura constante que hemos discutido hasta ahora. Sin embargo, para los propósitos de este libro nos alcanza con considerar la relación entropía y calor para sólo dos tipos de procesos. Un tipo son los procesos a temperatura constante, que ya hemos visto. El otro tipo son los procesos adiabáticos, en los que directamente no hay intercambio de calor. La desigualdad de Clausius para procesos adiabáticos toma la forma:

a) si un sistema sufre una transformación adiabática casi-estacionaria entre un estado inicial 1 y un estado inicial 2, entonces

$$S\,[2] = S\,[1]$$

b) en toda otra transformación adiabática vale la *desigualdad de Clausius para procesos adiabáticos*

$$S\,[2] \geq S\,[1]$$

En particular, cualquier transformación en un sistema aislado es adiabática, ya que el sistema al estar aislado no puede intercambiar calor. Por lo tanto, una transformación en un sistema aislado sólo puede conducir a un aumento de la entropía. Una vez que la entropía ha alcanzado su valor máximo concebible, toda otra transformación sería imposible. Estas dos últimas frases enuncian el *principio de aumento de la entropía.*

Antes de continuar, es oportuno observar que los cambios que prohíbe el principio de aumento de la entropía son aquéllos que serían notables aún dentro de las limitaciones de nuestro contexto de observación. Se producen sin embargo cambios que son demasiado fugaces o leves para ser detectados, y algunos de estos cambios pueden llevar a disminuciones transitorias de la entropía. No cabe duda que una Ley que predice su propia violación es algo singular, y por eso hay más libros acerca de la Segunda Ley que acerca de, digamos, la Ley de Ohm $V = RI$, este libro es un ejemplo. Vamos a volver sobre esta discusión en la segunda mitad del libro; por ahora basta la advertencia de que aplicar el principio de aumento de la entropía es una cuestión más sutil de lo que podría parecer a simple vista.

3.5. Máxima eficiencia teórica del ciclo de cuatro tiempos

Ya tenemos los elementos para determinar la máxima eficiencia posible del ciclo de cuatro tiempos y, en particular, para mostrar porqué esa eficiencia máxima debe ser necesariamente menor a 1.

Como hemos visto, el aire de la cámara de combustión absorbe calor libe-

rado por la ignición de la mezcla en el tramo *BC* del ciclo Otto. Este calor se convierte parcialmente en trabajo (que es lo que queremos) y parcialmente se entrega al medio ambiente como pérdida de calor (que es lo que no queremos). Para alcanzar la eficiencia 1 debemos anular las pérdidas. Esto quiere decir que debemos volver del punto *C* al punto *B* del ciclo sin nuevos intercambios de calor, o sea, *adiabáticamente*

Ahora, la desigualdad de Clausius para procesos adiabáticos nos da una condición necesaria para que un retorno adiabático sea posible, a saber: para que exista un proceso adiabático que comience en C y termine en B, la entropía *S* (*B*) debe ser igual o superior a la entropía *S* (*C*).

Lamentablemente, esta condición es imposible de satisfacer. Para ver esto, supongamos que podemos dividir el trayecto *BC* en un gran número de etapas, de tal manera que la temperatura permanece aproximadamente constante en cada etapa.

Figura 3.1: *Para mostrar que la entropía aumenta al pasar de B a C, dividimos el trayecto BC en una serie de transformaciones isotermas; en la figura mostramos sólo dos puntos intermedios E y F*

Esta situación está representada en la Fig. 3.1. Por sencillez, vamos a asumir que podemos lograr nuestro objetivo con sólo tres etapas *BE*, *EF* y *FC*, el argumento que vamos a desarrollar es independiente del número de etapas.

El calor total entregado al aire de la cámara de combustión es la suma de los calores entregados en cada etapa

$$Q_{BC} = Q_{BE} + Q_{EF} + Q_{FC} \qquad (3.5.1)$$

y lo mismo vale para la entropía

$$\begin{aligned} S_{BC} &= S(C) - S(B) \\ &= (S(C) - S(F)) + (S(F) - S(E)) + (S(E) - S(B)) \\ &= S_{FC} + S_{EF} + S_{BE} \qquad (3.5.2) \end{aligned}$$

En cada etapa, el cambio de entropía y el calor absorbido se relacionan a través de la desigualdad de Clausius. Usando, además, la temperatura que crece cuando pasamos de *B* a *C* (como puede deducirse de las presiones respectivas y la ecuación de estado)

$$T(B) < T(E) < T(F) < T(C) \tag{3.5.3}$$

encontramos que

$$S_{FC} \geq \frac{Q_{FC}}{T(C)} \tag{3.5.4}$$

y también

$$S_{EF} \geq \frac{Q_{EF}}{T(F)} \geq \frac{Q_{EF}}{T(C)} \tag{3.5.5}$$

$$S_{BE} \geq \frac{Q_{BE}}{T(E)} \geq \frac{Q_{BE}}{T(C)} \tag{3.5.6}$$

Sumando estas desigualdades sobre todas las etapas, encontramos una cota mínima para el aumento de entropía

$$S_{BC} \geq \frac{Q_{BC}}{T(C)} \tag{3.5.7}$$

Como el lado derecho de la desigualdad es estrictamente positivo, se deduce que el estado C posee una entropía mayor que la del estado B. Por lo tanto, es imposible volver de C a B sin intercambio de calor. En otras palabras, para cerrar el ciclo es necesario devolver al medio ambiente parte del calor absorbido; no todo el calor absorbido puede convertirse en trabajo.

Puesto que una cierta cantidad de pérdida de calor es inevitable, el próximo objetivo es perder lo menos posible. De hecho, las dos carreras del pistón, la expansión desde C hasta D y la compresión desde A hasta B, pueden representarse como procesos adiabáticos. Esto es así porque en la realidad ambos procesos son muy rápidos, de modo que el calor no tiene tiempo de fluir hacia o desde la cámara de combustión. Si además son casi-estacionarios, entonces la entropía del estado D es la misma que la de C, y la de A es la misma que la de B.

El problema queda planteado en términos de pasar de D a A de manera de desprenderse de la entropía adquirida al pasar de B a C, cediendo para ello la menor cantidad de calor posible al medio ambiente. Para analizar este problema, repetimos el planteo anterior, dividiendo el trayecto DA en una serie de etapas a temperatura constante (ver Fig. 3.2)

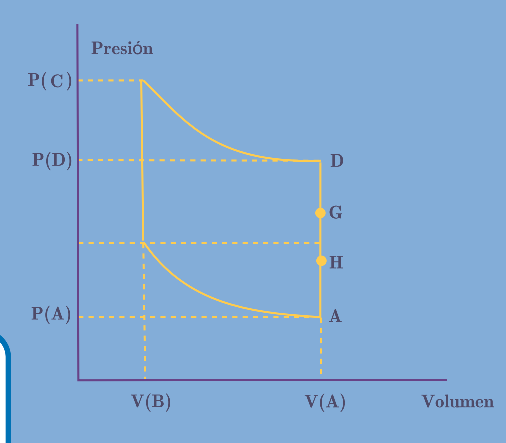


Figura 3.2: *Para analizar el calor mínimo que es necesario entregar al medio ambiente para pasar de D a A, dividimos el trayecto DA en una serie de escalas isotermas; en la figura mostramos sólo dos puntos intermedios G y H*

Hay dos diferencias importantes entre este caso y el anterior. En primer lugar, ahora la secuencia de temperaturas es descendente

$$T(D) > T(G) > T(H) > T(A) \tag{3.5.8}$$

En segundo lugar, como ahora el sistema está realmente cediendo calor, los calores *absorbidos* que aparecen en la desigualdad de Clausius son negativos. Es decir, la desigualdad de Clausius para la primera etapa

$$Q_{DG} \leq T(G)\,(S(G) - S(D)) \tag{3.5.9}$$

debe leerse

$$|Q_{DG}| \geq T(G)\,(S(D) - S(G)) \geq T(A)\,(S(D) - S(G)) \tag{3.5.10}$$

donde $|Q_{DG}|$ es el calor *entregado* por el sistema en la primer etapa. Sumando las desigualdades correspondientes a cada etapa, obtenemos

$$|Q_{DA}| \geq T(A)\,(S(D) - S(A)) = T(A)\,(S(C) - S(B)) \tag{3.5.11}$$

Como vemos, existe un límite a nuestra intención de pasar de D a A cediendo tan poco calor como sea posible. Combinando esta desigualdad y ecuación 3.5.7 obtenemos

$$\frac{|Q_{DA}|}{Q_{BC}} \geq \frac{T(A)}{T(C)} \tag{3.5.12}$$

Esta desigualdad es la clave de nuestro problema de estimar la máxima eficiencia posible del ciclo Otto ideal. La eficiencia η (este símbolo es una letra del alfabeto griego y se lee *eta*) es el cociente entre el trabajo neto W realizado en un ciclo y el calor absorbido Q_{BC}

$$\eta = \frac{W}{Q_{BC}} \tag{3.5.13}$$

A su vez, el trabajo neto es la diferencia entre el calor absorbido y las pérdidas de calor al medio ambiente

$$W = Q_{BC} - |Q_{DA}| \tag{3.5.14}$$

y por lo tanto

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{DA}|}{Q_{BC}} \leq 1 - \frac{T(A)}{T(C)} \equiv \eta_C < 1 \tag{3.5.15}$$

Tal como habíamos anunciado, no sólo es imposible alcanzar el valor $\eta = 1$, sino que existe un valor máximo posible que es estrictamente menor que 1.

De hecho, la cota que hemos obtenido es optimista. Un análisis más preciso da por resultado

$$\eta \leq 1 - \frac{T(D)}{T(C)} \equiv \eta_O \qquad (3.5.16)$$

donde ahora vale la igualdad si todos los procesos involucrados son casi-estacionarios. Como $T(D) > T(A)$, se ve que la eficiencia η_o del ciclo Otto, aún en condiciones óptimas, es estrictamente menor que la cota η_c, ecuación 3.5.15.

3.6. Una historia de dos eficiencias

Es interesante preguntarse cuánta diferencia hay en la práctica entre η_c y η_o. Empecemos notando una propiedad curiosa de η_o, que es que sólo depende de la relación de compresión $r = V(A)/V(B) = V(D)/V(C)$. Efectivamente, ya mencionamos en el Capítulo 1 que bajo las hipótesis de que los tramos *AB* y *CD* son adiabáticos y que el aire se comporta como un gas ideal, vale

$$\frac{P(B)}{P(A)} = \frac{P(C)}{P(D)} = r^{\gamma} \qquad (3.6.1)$$

donde $\gamma = 7/5$. Esta relación, aunque no el valor del coeficiente γ, puede demostrarse a partir del aparato formal de la termodinámica, como veremos en el Capítulo 4. Usando esta información en la ecuación de estado para los gases ideales, obtenemos

$$\frac{T(B)}{T(A)} = \frac{T(C)}{T(D)} = r^{\gamma-1} \qquad (3.6.2)$$

Por ejemplo, si $r = 10$, entonces $r^{\gamma} = 25$, $r^{\gamma-1} = 2,5$, y $\eta_o = 0,6$. Es notable que la eficiencia del ciclo Otto ideal esté determinada exclusivamente por la geometría del cilindro - una indicación de cuán idealizado está este modelo.

En cambio, la eficiencia η_c, que depende de la distancia entre las temperaturas máxima y mínima que se alcanzan en el ciclo, es sensible a la diferencia de temperatura entre los puntos *C* y *B* que, a su vez, depende de la cantidad de calor aportada por el combustible.

Vamos a analizar cada factor por separado.

En principio, la cantidad de calor aportada por el combustible depende de tres factores, a saber, la cantidad liberada por la combustión total de una cantidad dada de combustible, digamos 1*g*, la masa total de combustible presente en la cámara de combustión en el momento de la ignición, y la fracción de combustible que efectivamente se quema.

El primer factor es una propiedad característica del combustible en cuestión, que puede determinarse independientemente de las propiedades del

motor que pretendemos hacer andar. Distintos tipos de combustible aportan distintas cantidades de calor al quemar (por ejemplo, 120.000 $J\ g^{-1}$ para hidrógeno contra 34.000 $J\ g^{-1}$ para carbón). Vale notar que no se trata, solamente, de elegir el combustible con mayor aporte de calor. Otras consideraciones valederas son, por ejemplo, la resistencia a la detonación espontánea (o sea, que la ignición se produzca por el encendido de la chispa, y no debido al aumento de presión y temperatura en un punto arbitrario del ciclo), la ausencia de emisiones tóxicas, la corrosividad, la seguridad en el almacenamiento, el costo y la disponibilidad.

El segundo factor es, si sabemos cuánto calor aporta quemar un gramo de combustible, cuántos gramos hay efectivamente en el cilindro. Desde el punto de vista químico, el quemado del combustible consiste en la fractura de las moléculas del combustible, y la posterior recombinación de los fragmentos con oxígeno presente en el aire. De manera que para que el combustible se queme, debe haber oxígeno en cantidad suficiente. Es preciso tener en cuenta que, dada una cierta masa de aire, el oxígeno es sólo la quinta parte del total; los otros cuatro quintos son una mezcla de varias sustancias, fundamentalmente nitrógeno, que no contribuyen al proceso de quemado (y peor todavía, pueden contribuir a las emisiones tóxicas).

De ese modo, supongamos que sabemos la temperatura, presión y volumen en algún momento del ciclo. Por ejemplo, digamos que en el punto *A* la temperatura es de 300 *K*, la presión es 10^5 *Pa* y el volumen es de $10^{-3}\ m^3$. Con estos datos calculamos que el número de partículas es de 2,68 10^{22}. La quinta parte de este total son moléculas de oxígeno (cada molécula a su vez aporta dos átomos de oxígeno al quebrarse). Este es el total de oxígeno del que disponemos para el proceso de combustión.

La cantidad de oxígeno determina la cantidad máxima de combustible que es posible quemar. Inyectar más combustible que esa cantidad sólo puede empeorar la prestación del motor, ya que el exceso de combustible no participa de la combustión. La relación exacta depende de cómo se rompen las moléculas de combustible y cuántos átomos de oxígeno son necesarios para terminar de rearmar nuevas moléculas a partir de esos fragmentos. Esto varía de combustible a combustible, pero un valor típico es que hacen falta por lo menos 15 *g* de aire para quemar 1 *g* de combustible. Las proporciones de combustible a aire en un motor real suelen estar bastante por debajo de este máximo teórico. En el caso del cilindro que mencionamos anteriormente, si averiguamos independientemente el peso de una molécula de nitrógeno y de una de oxígeno, es fácil calcular que la masa del aire es aproximadamente 1,29 *g*.

Ahora, aún cuando dispongamos de combustible y aire en proporciones adecuadas, eso no quiere decir que todo el combustible se queme o, al menos, no en el momento oportuno. En principio, la bujía produce una chispa que enciende el combustible en su entorno inmediato, produciendo un frente de llama que se propaga hasta barrer todo el volumen de la cámara de combustión. En el ciclo Otto ideal, estamos asumiendo que la velocidad de propagación de la llama es infinita, ya que asumimos que no hay desplazamiento del pistón durante el proceso de combustión. En la realidad la

velocidad de propagación de la llama es finita, y en un régimen elevado de vueltas (2.000 *rpm* o más) podría ser no mucho mayor que la propia velocidad del pistón. Entonces podría pasar que partes del combustible no alcancen a encenderse antes de que la cámara de combustión empiece a enfriarse por efecto de la expansión. Otro proceso que puede interferir con el quemado del combustible es la presencia de impurezas.

Para cada sustancia, se define el *calor específico a volumen constante* como el calor por partícula necesario para elevar la temperatura en un grado, manteniendo constantes el volumen y el número de partículas. En principio el calor específico varía al cambiar la temperatura, pero resulta que en la práctica se lo puede considerar constante en un rango muy amplio. (Vamos a discutir este punto con más detalle en el Capítulo 5).

En resumen, si sabemos cuántos Joule se liberan al quemar un gramo de combustible, y cuántos gramos de combustible y de aire hay en la cámara de combustión, podemos calcular el calor liberado por partícula de aire. El paso siguiente es calcular el cambio de temperatura que resulta de la absorción de ese calor.

A temperatura ambiente, el calor especifico del aire es $\alpha\, k_B$, donde k_B es la constante de Boltzmann y el coeficiente α (que se lee *alfa*) se relaciona con el coeficiente γ que ya hemos encontrado

$$\gamma = 1 + \frac{1}{\alpha} \qquad (3.6.3)$$

Para el aire, $\gamma = 7/5$ y $\alpha = 5/2$. Vamos a demostrar esta relación entre γ y α en el Capítulo 4.

Para terminar con un ejemplo, supongamos que el aporte de calor es de 1.800 $J\,g^{-1}$ de aire. Para una masa de 1,29 *g* el calor total aportado es 2.300 *J*. Como el número total de partículas es de 2,68 10^{22}, el calor por partícula de aire es 8,58 10^{-20} *J*. Dividiendo por el calor específico obtenemos la variación de temperatura $T(C) - T(B) = 2.496\ K \approx 2.500\ K$

Por lo tanto, en este problema tenemos:

$T(A) = 300\ K$, $T(B) = 750\ K$, $T(C) = 3.250\ K$ y $T(D) = 1.290\ K$

Entonces, la eficiencia del ciclo Otto ideal es:

$$\eta_o = 1 - \frac{T(D)}{T(C)}$$

$\eta_o = 0,6$, como ya sabíamos, mientras que la eficiencia η_C es

$$\eta_C = 1 - \frac{300}{3.250} \qquad (3.6.4)$$

$$\eta_C = 0,9$$

3.7. El teorema de Carnot

En el trabajo fundacional de la Termodinámica, Sadi Carnot presentó un ciclo que, en condiciones ideales, alcanza la eficiencia η_C dada por (ecuación. 3.5.15). Además, demostró dos cosas:

a) todas las *máquinas térmicas* que operan de acuerdo con el ciclo de Carnot de manera casi-estacionaria tienen la misma eficiencia. O sea, la efi-

ciencia del ciclo no depende de los detalles de cómo está construida la máquina o cuál es el fluido cuya expansión realiza trabajo. Mientras todos los procesos sean casi-estacionarios, la eficiencia es η_C. Por sencillez, nosotros asumiremos que el fluido que hace trabajo en la máquina de Carnot es aire.

b) una máquina que opera entre dos fuentes de calor a temperaturas $T(A)$ y $T(C)$ tiene una eficiencia menor o, a lo sumo igual a η_C.

La idea básica de Carnot es bastante sencilla. Como el ciclo Otto, el ciclo Carnot tiene una etapa en la que se absorbe calor, una etapa de expansión adiabática donde se realiza trabajo, y una etapa de retorno a la condición inicial, que idealmente se puede descomponer en una etapa en que se devuelve calor al medio ambiente, y una compresión adiabática final (ver Fig. 3.3) .

El problema con el que se enfrentó Carnot es el mismo que nosotros encontramos a propósito del ciclo Otto: minimizar el aumento de entropía asociado con la absorción de calor (que es la fuente de energía que se espera convertir en trabajo), y una vez llegado al mínimo aumento de entropía posible, minimizar la cantidad de calor que es necesario entregar al medio ambiente para librarse de esa entropía y poder cerrar el ciclo.

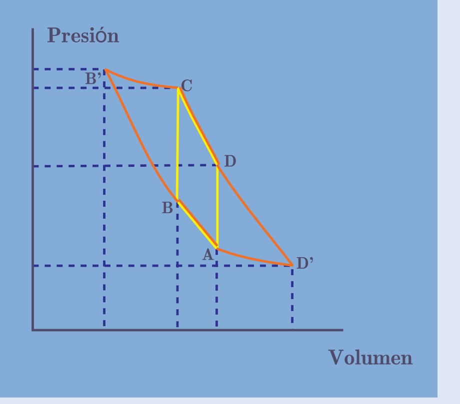


Figura 3.3: *El ciclo ideal de Carnot (AB'CD'A) junto con un ciclo Otto ideal (ABCDA), de tal manera que la temperatura T(C) de la fuente caliente del ciclo de Carnot coincide con la temperatura máxima alcanzada en el ciclo Otto, y la temperatura T(A) de la fuente fría con la temperatura mínima. Las transformaciones ABB' y CDD' son adiabáticas. B'C y D'A son isotermas. Nótese que el área encerrada por el ciclo de Carnot es mucho mayor que la correspondiente al ciclo Otto.*

La respuesta que encontró Carnot (por supuesto, Carnot trabajó antes de que Clausius formalizara la Segunda Ley y enunciara su desigualdad) es que, para que una dada cantidad de calor produzca el menor aumento posible de entropía, el calor se debe intercambiar de manera casi-estacionaria y a la mayor temperatura posible. Por eso, a diferencia del ciclo Otto, en que la mezcla comienza a encenderse a temperatura $T(B)$ y se va calentando con la combustión misma, Carnot se imaginó que la compresión adiabática podía continuar más allá del punto B, hasta que el aire mismo alcanzara la temperatura pico $T(C)$. Así se permite el contacto térmico con una *fuente caliente* a temperatura $T(C)$, que entrega todo el calor requerido a temperatura constante. Si la transferencia de calor es casi-estacionaria, entonces el aumento de entropía es exactamente $Q/T(C)$, y recuperamos como identidad lo que antes (en el análisis del ciclo Otto) era una cota inferior.

Para completar el ciclo tenemos que librarnos de la entropía $Q/T(C)$. Para

ello el sistema debe ceder calor, pero quisiéramos que cediera lo menos posible. Ahora lo óptimo es ceder calor a la temperatura más baja posible, $T(A)$. Para ello, Carnot imagina que el barrido adiabático del pistón continúa más allá del punto D del ciclo Otto, hasta que el aire en la cámara de combustión se encuentra a la temperatura $T(A)$. La cesión de calor se realiza de manera casi-estacionaria y a temperatura $T(A)$ constante, a una *fuente fría* adecuada. Por la desigualdad de Clausius (que Carnot ignoraba), el calor cedido es $|Q'| = (T(A)/T(C))Q$.

Está claro que la eficiencia del ciclo está dada efectivamente por η_C

El ciclo de Carnot es el ciclo óptimo desde el punto de vista de la eficiencia, y aún así su eficiencia es estrictamente menor que 1. Como ya hemos dicho, la eficiencia no es necesariamente el mejor criterio a la hora de seleccionar un diseño particular para un motor o una planta generadora de potencia. De todos modos, a la luz de nuestra discusión uno se pregunta cómo se comparan los métodos corrientes de generación de potencia usados generalmente con sus correspondientes ciclos ideales y con el ciclo de Carnot. Vamos a terminar este capítulo con un breve comentario al respecto.

3.8. Eficiencia de procesos reales de generación de potencia

La evolución del aire en la cámara de combustión de un cilindro real puede representarse aproximadamente por un ciclo como el de la Fig. 3.4.

Figura 3.4: *Una caricatura del ciclo real de un motor de cuatro tiempos. Nótese que el pistón nunca se detiene, por lo cual no hay tramos a volumen constante. Además, la expulsión de la mezcla se realiza a una presión ligeramente superior a la inyección. Por ese motivo, al recorrer el lóbulo inferior el sistema absorbe trabajo, lo cual disminuye la eficiencia.*

Para empezar, la compresión no es precisamente adiabática. Además, debemos considerar que el encendido del combustible tarda un cierto tiempo, durante el cual se produce un desplazamiento del pistón. El calor específico aumenta con la temperatura, por lo cual el incremento de temperatura es menor que en el ciclo ideal. Finalmente, la expansión tampoco es precisamente adiabática.

Cuando el pistón llega al extremo de su carrera y se abre la válvula para eyectar la mezcla quemada, la presión no cae inmediatamente al valor de la presión externa; alcanzar la igualdad de presiones requiere un cierto tiempo.

Por ese motivo, la eyección se realiza, en promedio, a una presión ligeramente superior a la ambiente. Cuando el pistón comienza a retraerse y se abre la válvula de admisión, se produce una caída de presión, que es lo que permite aspirar a la mezcla, y la admisión se realiza a una presión por debajo de la presión ambiente. De esta manera, al recorrer el lóbulo inferior el sistema realiza un trabajo negativo, a expensas de la eficiencia del proceso.

Hay varios otros factores que conspiran contra la eficiencia del ciclo, tales como la fricción en todas las partes móviles y la aparición de variaciones en la temperatura y la presión durante la combustión que, conducen por su sola existencia, a un aumento de entropía por encima del valor ideal.

En resumen, está claro que los límites teóricos impuestos por la eficiencia del ciclo Otto ideal, y mucho más por el ciclo de Carnot, son sumamente optimistas. Afortunadamente, como hemos señalado, tampoco es cierto que el motor más eficiente sea necesariamente el mejor motor.

La cuestión de la eficiencia térmica es determinante, en cambio, en grandes plantas generadoras de potencia, por ejemplo, cuando se trata de alimentar de energía eléctrica a toda una ciudad. En este contexto, dos alternativas que han dado frutos cuantitativos es utilizar la cogeneración y ciclos combinados.

La *cogeneración* consiste en emplear directamente el calor desechado por la planta, por ejemplo, para calentar agua y proveer un servicio de calefacción central mediante radiadores de agua caliente.

Un *ciclo combinado* es una cadena de dos o más ciclos en los cuales las pérdidas de calor de un ciclo se utilizan como fuente de calor para el ciclo siguiente.

Mediante la aplicación de ciclos combinados, se pueden lograr hoy en día eficiencias térmicas reales de hasta 0,6, en situaciones donde la eficiencia de Carnot es del orden de 0,8. Como puede verse, el límite de la eficiencia de Carnot deja de ser algo puramente teórico para convertirse en una limitación relevante en la práctica.

Por supuesto, cuando se llega al límite de Carnot, la única alternativa es ampliar el rango de temperaturas sobre las cuales opera el ciclo en cuestión. En la práctica, el límite inferior está determinado por la posibilidad de encontrar fluidos de trabajo que preserven sus propiedades a bajas temperaturas. El límite superior, a su vez, está determinado por la capacidad de construir generadores capaces de resistir temperaturas de miles de grados y las presiones correlativas.

Ambas fronteras son temas de investigación activa, de manera que la brecha entre los rendimientos reales y sus límites termodinámicos se achica todos los años. Es fascinante pensar que el problema de la generación eficiente de potencia, alrededor del cual se creó la termodinámica, es todavía una de las áreas de desarrollo más promisorias.

• Propuesta de Actividades

• Ciclos de potencia: comparar entre sí el ciclo Otto de cuatro tiempos descripto en el texto y los ciclos Diesel y Stirling. Determinar la eficiencia e investigar aplicaciones prácticas de cada uno.

• Buscar implementaciones prácticas de ciclos combinados y estimar sus ventajas respecto de ciclos simples.

Referencia: Van Wylen, Sonntag y Borgnakke

Capítulo

4

Otras propiedades de la entropía

En los capítulos precedentes hemos introducido las Primera y Segunda Leyes de la termodinámica. La Primera Ley dice que la energía, que es un concepto que generaliza al de energía mecánica, es una función de estado. Y, la Segunda Ley , que la entropía existe y, además, también es función de estado (la primer parte de este enunciado, es decir, que la Segunda Ley realmente implica la existencia de la entropía es uno de los temas de este capítulo). Todo esto ha sido hecho desde la perspectiva macroscópica, en la cual el sistema es esencialmente una caja negra descripta por unas pocas variables (E, V, $\mathbf{N}$, etc.). A partir del capítulo 6 vamos a abrir la caja negra e intentar reconstruir el comportamiento del sistema a partir de sus constituyentes microscópicos. Para poder realizar una comparación significativa entre ambas perspectivas, necesitamos desarrollar un poco más el formalismo termodinámico, incluyendo una expresión cuantitativa para la entropía de un gas ideal en función de las otras variables de estado. Esta expresión nos va a ser muy útil en la segunda parte del libro. Además, vamos a desplegar en (casi) todo su esplendor los argumentos abstractos que conducen de la Segunda Ley a la existencia de la entropía, la temperatura absoluta y la desigualdad de Clausius. El poder de la Termodinámica reside precisamente en la capacidad de convertir unos pocos enunciados observacionales (como la existencia de una ecuación de estado) en predicciones tan inesperadas como que la razón de compresión de los cilindros pone un límite máximo absoluto al rendimiento de un auto, mediante argumentos como estos.

4.1. Una relación formal entre las variables de estado

En esta primera sección vamos a deducir una expresión formal que vincula a la entropía de un sistema con las otras variables de estado. Para hacer la discusión más fácil, vamos a considerar el caso de un gas, de manera que las variables en cuestión van a ser la entropía S, las variables extensivas E, V y $\mathbf{N}$ y las variables intensivas T, P y μ. En realidad, el resultado final puede generalizarse fácilmente a cualquier sistema, simplemente reemplazando (y/o agregando) las variables extensivas e intensivas por las que correspondan al sistema de interés. Por ejemplo, si nos interesa la termodinámica de un imán,

agregamos la magnetización a la lista de variables extensivas y el campo magnético a las intensivas; si estamos estudiando una pompa de jabón, agregamos el área y la tensión superficial, etc. Las únicas que no pueden faltar son S, E y T.

Consideremos entonces nuestro gas. El gas está en un estado de equilibrio O caracterizado por seis variables E, V, $\mathbf{N}$, T, P y μ. Por supuesto no podemos elegir libremente estas variables ya que tenemos que cumplir con la ecuación de estado, pero esta restricción no es importante para nuestra discusión. Basta notar que, simplemente, porque S, E, V y $\mathbf{N}$ son variables extensivas, mientras que T, P y μ son intensivas, si nuestras seis variables satisfacen la ecuación de estado, entonces cualquiera sea el número a, $0 < a \leq 1$, entonces existe un estado O_a correspondiente a los valores escaleados aE, aV y $a\mathbf{N}$ y a los mismos valores T, P y μ. Además en ese estado, la entropía es aS. Esto quiere decir que es posible calcular la entropía s simplemente calculando la variación de entropía en un proceso casi-estacionario en el cual recorremos los estados O_a empezando por a=0 y terminando en a = 1. Si al lector/a le parece problemático adoptar $a=0$, puede poner en cambio el punto inicial en cualquier valor de a que sea tan chico que aS se pueda tomar igual a cero dentro de la precisión con la que estamos trabajando.

Consideremos entonces el proceso en el que recorremos los estados O_a en orden de a creciente. Como el proceso es a temperatura constante, simplemente

$$S = \frac{Q}{T} \tag{4.1.1}$$

donde Q es el calor total absorbido por el sistema. Por la Primera Ley (y considerando que el valor inicial de la energía es $aE \approx 0$)

$$Q = E + W \tag{4.1.2}$$

donde ahora W es el trabajo realizado por el sistema. Pero como el proceso es a presión y potencial químicos constantes, y los valores iniciales del volumen y el número de partículas son $aV \approx 0$ y $a\mathbf{N} \approx 0$, el trabajo se puede calcular explícitamente

$$W = PV - \mu\mathbf{N} \tag{4.1.3}$$

Combinando las tres últimas fórmulas, encontramos el resultado buscado

$$S = \frac{E + PV - \mu\mathbf{N}}{T} \tag{4.1.4}$$

Esta es la expresión formal que vincula las variables de estado entre sí.

4.2. Uno, dos, muchos calores específicos

Con lo que sabemos hasta ahora, la única forma de entrarle a la entropía es calcular el cambio de entropía en procesos dados, y para eso tenemos que poder calcular intercambios de calor. En general, el calor intercambiado Q se relaciona con el cambio de temperatura ΔT y el número de partículas $\mathbf{N}$ a tra-

vés de un calor específico c, de manera que $Q = c\mathbf{N}\Delta T$. Ahora, como ya hemos visto varias veces, el calor intercambiado depende de los detalles del proceso en cuestión: un ejemplo extremo es comparar una expansión de un gas ideal a temperatura constante, primero en vacío y luego de manera casi-estacionaria. Por lo tanto, tenemos tantos calores específicos como maneras de intercambiar calor.

En la práctica, sin embargo, hay dos calores específicos cuya relevancia para las aplicaciones es muy superior a la de todos los demás. Por ejemplo, en el ciclo Otto ideal los intercambios de calor relevantes se realizan a volumen constante. Por eso decimos que el calor específico que hemos encontrado en el Capítulo 3 es el *calor específico a volumen constante*, c_V. Para un gas ideal, además, $c_v = \alpha k_B$, donde α es una constante característica del gas (para aire, $\alpha = 5/2$).

El otro tipo de calor específico que juega un rol predominante en las aplicaciones es el *calor específico a presión constante*, c_P. Por ejemplo, un químico usa c_p para calcular el calor intercambiado en una reacción química en un tubo de ensayo abierto, es decir, a presión constante igual a la presión ambiente.

Si bien c_v y c_p son conceptos diferentes, existe una relación entre ellos, que en el caso de un gas ideal toma una forma particularmente sencilla. Para encontrar esta relación, miremos nuevamente el proceso *SPQR* de la Fig. 2.4.

Como la energía es función de estado, tenemos

$$\begin{aligned} E(S) - E(Q) &= [E(S) - E(P)] + [E(P) - E(Q)] \\ &= [E(S) - E(R)] + [E(R) - E(Q)] \end{aligned} \tag{4.2.1}$$

En cada caso, la variación de la energía es la diferencia entre el calor absorbido y el trabajo entregado. En los procesos *PS* y *QR* no hay intercambio de trabajo, y el calor se intercambia a volumen constante. Por lo tanto

$$\begin{aligned} E(S) - E(P) &= c_V \mathbf{N} [T(S) - T(P)] \\ &= \alpha V2 (P2 - P1) \end{aligned} \tag{4.2.2}$$

donde hemos usado la ecuación de estado y que $c_v = \alpha k_B$. Igualmente

$$E(R) - E(Q) = \alpha V1 (P2 - P1) \tag{4.2.3}$$

En los tramos *RS* y *QP* tenemos sendos intercambios de calor y de trabajo. Consideremos el caso *RS*. Como el calor se intercambia a presión constante,

$$\begin{aligned} Q_{RS} &= c_P \mathbf{N} [T(S) - T(R)] \\ &= \frac{c_P}{k_B} P2 (V2 - V1) \end{aligned} \tag{4.2.4}$$

mientras que el trabajo es simplemente

$$W_{RS} = P2 (V2 - V1) \tag{4.2.5}$$

Restando, encontramos

$$E(S) - E(R) = \left[\frac{c_P}{k_B} - 1\right] P2\,(V2 - V1) \tag{4.2.6}$$

Tras un análisis similar,

$$E(P) - E(Q) = \left[\frac{c_P}{k_B} - 1\right] P1\,(V2 - V1) \tag{4.2.7}$$

Reemplazando en la ecuación, agrupando y cancelando un factor común $(P2 - P1)\ (V2 - V1)$ obtenemos

$$\frac{c_P}{k_B} = 1 + \alpha \tag{4.2.8}$$

que es la relación buscada. El lector/a atento habrá notado que la constante γ que hemos encontrado a propósito de las adiabáticas del gas ideal es

$$\begin{aligned}\gamma &= \frac{1+\alpha}{\alpha} \\ &= \frac{c_P}{c_V}\end{aligned} \tag{4.2.9}$$

Esto es lo que necesitamos saber sobre calores específicos para continuar con nuestra discusión, de modo que podemos volver a hablar de la entropía.

4.3. La entropía del gas ideal

La identidad 4.1.4 juega un rol fundamental en el formalismo de la termodinámica; de hecho, que *se pueda* escribir una relación así es casi tan importante como los detalles de su contenido. Sin embargo, su utilidad práctica se ve limitada porque, para aplicarla, tenemos que poder resolver la ecuación de estado. Por ejemplo, para un gas es posible determinar completamente el estado del gas dando los valores de $\mathbf{N}$, T y P, a partir de los cuales es posible calcular E, V y μ. En el caso de un gas ideal, efectivamente, es fácil encontrar

$$\begin{aligned} E &= \mathbf{N}\alpha k_B T \\ V &= \mathbf{N}k_B\frac{T}{P} \end{aligned} \tag{4.3.1}$$

donde $c_V = \alpha k_B$ es el calor específico a volumen constante, pero nos estrellamos a la hora de escribir μ. Por lo tanto, es más fácil empezar de nuevo y buscar una expresión para S directamente en términos de $\mathbf{N}$, T y P, que intentar aplicar la relación 4.1.4.

Básicamente, la lógica de la deducción es la misma que la que usamos para encontrar la relación 4.1.4: encontrar la entropía de un estado O dado, calculando el cambio de entropía en un proceso casi-estacionario que interpola entre un estado de referencia O_{ref}, cuya entropía consideramos conocida, y el estado O. Una observación extremadamente útil es que la entropía por partícula $s = S/\mathbf{N}$ es una variable intensiva. Una variable intensiva como s no

puede depender de una extensiva como **N**, porque cuando escaleamos el sistema la segunda cambia y la primera no. De manera que s sólo puede depender de las otras variables intensivas, en este caso P y T. En resumen, la expresión que estamos buscando es

$$S = \mathbf{N} s\,(T, P) \tag{4.3.2}$$

La idea es tomar un estado de referencia definido por las variables **N**, T_{ref} y P_{ref}. Asumimos que conocemos la entropía por partícula s_{ref} en el estado de referencia. Para pasar del estado de referencia al estado O consideramos un proceso en dos etapas:

1- llevamos la temperatura de T_{ref} a T manteniendo la presión P_{ref}, y luego
2- llevamos la presión de P_{ref} a P manteniendo la temperatura constante igual a T.

Empecemos con el primer proceso. En este caso, calcular la transferencia de calor es fácil, porque el proceso es a presión constante, de manera que podemos emplear el calor específico c_P. Sin embargo, a la hora de convertir esto en una entropía nos trabamos, porque la temperatura no es constante, de modo que no sabemos por qué temperatura hay que dividir.

Para eludir este problema, supongamos que podemos dividir el proceso en un número muy grande de etapas, de tal manera que el cambio de temperatura dentro de cada etapa sea pequeño. Entonces, para cada etapa, no hace mucha diferencia qué temperatura usamos para dividir, y podemos calcular la variación de entropía. La variación de entropía total es la suma sobre todas las etapas.

Concretamente, digamos que en la etapa k-ésima la temperatura pasa de T_k a T_{k+1}. Entonces la variación de entropía por partícula es:

$$\begin{aligned} \Delta_k s &= s_{k+1} - s_k \\ &= \frac{c_P\,(T_{k+1} - T_k)}{T_k} \end{aligned} \tag{4.3.3}$$

Reordenando, encontramos

$$1 + \frac{\Delta_k s}{c_P} = \frac{T_{k+1}}{T_k} \tag{4.3.4}$$

Utilizando las propiedades de la función exponencial (ver Fig. 4.1), si la variación de entropía es suficientemente pequeña esto se puede reescribir como:

$$e^{\frac{\Delta_k s}{c_P}} = \frac{T_{k+1}}{T_k} \tag{4.3.5}$$

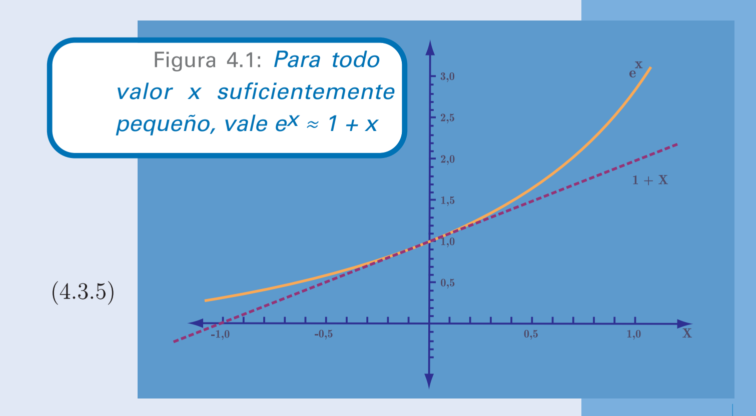


Figura 4.1: *Para todo valor x suficientemente pequeño, vale $e^x \approx 1 + x$*

Multiplicando sobre todas las etapas y cancelando los factores repetidos obtenemos

$$e^{\frac{s\left(T,P_{ref}\right)-s\left(T_{ref},P_{ref}\right)}{c_P}} = \frac{T}{T_{ref}} \tag{4.3.6}$$

o sea

$$s\left(T,P_{ref}\right) = s\left(T_{ref},P_{ref}\right) + c_P \ln\left(\frac{T}{T_{ref}}\right) \tag{4.3.7}$$

con lo cual tenemos la mitad de la cuenta hecha.

Ahora consideremos la segunda parte, en la que llevamos la presión de P_{ref} a P manteniendo la temperatura constante igual a T. En este caso está claro por qué hay que dividir, el problema está en el numerador. Como ya sabemos, en un proceso a temperatura constante la energía del gas ideal no cambia, así que el calor absorbido es igual al trabajo entregado.

El problema es que sólo sabemos calcular trabajo realizado a presión constante, y acá la presión está cambiando.

De manera que volvemos a usar el mismo truco de dividir el proceso en etapas. En la etapa k-ésima la presión pasa de P_k a P_{k+1}. Al principio el volumen es

$$V_k = \frac{\mathbf{N} k_B T}{P_k} \tag{4.3.8}$$

y al final

$$V_{k+1} = \frac{\mathbf{N} k_B T}{P_{k+1}} \tag{4.3.9}$$

De este modo, el trabajo entregado por partícula es

$$\begin{aligned} W_k &= \frac{P_k\left[V_{k+1} - V_k\right]}{\mathbf{N}} \\ &= k_B T\left[\frac{P_k}{P_{k+1}} - 1\right] \end{aligned} \tag{4.3.10}$$

El trabajo por partícula es igual al calor absorbido por partícula, y el cambio de entropía es

$$1 + \frac{\Delta_k s}{k_B} = \frac{P_k}{P_{k+1}} \tag{4.3.11}$$

Repitiendo los pasos del análisis anterior encontramos que

$$s\left(T,P\right) = s\left(T,P_{ref}\right) - k_B \ln\left[\frac{P}{P_{ref}}\right] \tag{4.3.12}$$

Combinando las ecuaciones 4.3.7 y 4.3.12 obtenemos la expresión final

$$\begin{aligned} s\left(T,P\right) &= s\left(T_{ref},P_{ref}\right) + c_P \ln\left[\frac{T}{T_{ref}}\right] - k_B \ln\left[\frac{P}{P_{ref}}\right] \\ &= s\left(T_{ref},P_{ref}\right) + c_V \ln\left[\frac{T}{T_{ref}}\right] - k_B \ln\left[\frac{n}{n_{ref}}\right] \end{aligned} \tag{4.3.13}$$

donde $n = \mathbf{N}/V$ es la densidad numérica. Esta es la fórmula que estábamos buscando; la vamos a utilizar en el Capítulo 6.

Por supuesto, comparando las expresiones 4.1.4 y 4.3.13 podemos deducir cuánto vale el potencial químico de un gas ideal.

Una aplicación más inmediata de la fórmula (ecuación 4.3.13) es la deducción de la relación entre presión, temperatura y volumen en una expansión adiabática. Efectivamente, en una adiabática reversible la entropía permanece constante, y si el número de partículas **N** permanece fijo, entonces la entropía por partícula s tampoco varía. Usando la relación ecuación (4.3.13) y escribiendo el calor específico como $c_V = \alpha k_B$, vemos que para que s no cambie debe ser

$$\frac{T^{\alpha}}{n} = \text{constante} \tag{4.3.14}$$

que, como $n = \mathbf{N}/V$,y estamos asumiendo que el número de partículas no cambia, es lo mismo que

$$T = \text{otra constante} \times V^{-1/\alpha} \tag{4.3.15}$$

Usando esto en la ecuación de estado encontramos la variación de la presión con el volumen

$$P = \text{otra constante} \times V^{-\gamma} \tag{4.3.16}$$

donde $\gamma = 1 + \dfrac{1}{\alpha} \Rightarrow \gamma = \dfrac{c_P}{c_V}$, como ya sabíamos.

4.4. Construcción formal de la entropía

Ahora que hemos ganado algo de familiaridad con el aparato formal de la Termodinámica, vamos a repasar los argumentos que demuestran que, si el enunciado de Kelvin es válido, entonces *debe* haber una función entropía, una escala absoluta de temperaturas y la desigualdad de Clausius. La discusión va a ser mucho más formal que en los capítulos precedentes.

La posibilidad de desarrollar argumentos formales, como estos, es uno de los atractivos de la termodinámica.

Supongamos que tenemos un sistema en contacto con un medio ambiente con el que puede intercambiar calor y, eventualmente, trabajo. Supongamos que el medio ambiente posee una temperatura bien definida, por lo cual, funciona como la única fuente térmica del enunciado de Kelvin. En otras palabras, el enunciado de Kelvin dice que si nuestro sistema realiza una transformación cíclica, entonces, el calor absorbido neto debe ser negativo. Si el calor neto fuera positivo, con el estado final idéntico al inicial, el saldo habría sido convertido en trabajo, lo cual es imposible según Kelvin.

Para simplificar nuestra presentación, vamos a suponer que los estados de equilibrio de nuestro sistema están completamente caracterizados por dos variables extensivas (por ejemplo, el volumen y el número de partículas) y por la energía. El número de variables es irrelevante, lo que sí importa es que

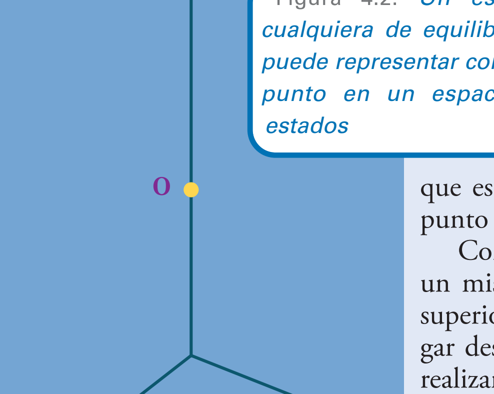


Figura 4.2: *Un estado cualquiera de equilibrio se puede representar como un punto en un espacio de estados*

todas las variables sean extensivas, y que la energía sea una de ellas. Eso quiere decir que los estados de equilibrio se pueden representar como puntos en un espacio de estados. Vamos a considerar un tal punto de equilibrio (*O* en la Fig. 4.2) y vamos a demostrar que es posible definir el valor de la entropía en cualquier punto suficientemente próximo a *O*.

Consideremos un segundo punto *A* que corresponde a un mismo valor de las variables extensivas, pero un valor superior de la energía (Fig. 4.3). Está claro que se puede llegar desde *O* a *A* aportando calor al sistema, sin permitirle realizar trabajo. Por el enunciado de Kelvin, es imposible volver desde *A* a *O* sin extraer calor. Si se pudiera, todo el calor absorbido para llegar desde O hasta A se convertiría en trabajo durante el camino de vuelta. En cambio, no hay obstáculo para que una trayectoria adiabática comience en *O* y termine en *A*. Decimos que *A* es *accesible* desde *O*

Repitiendo el mismo argumento, llegamos a la conclusión de que un estado como *P*, con igual valor de las variables extensivas pero menor energía, es tal que *O* es accesible desde *P*, pero *P* no es accesible desde *O* (Fig. 4.4). Decimos que *P* es un *precursor* de *O*. En general, decimos que dos estados son equivalentes si cada uno es accesible desde el otro. Vemos que para valores fijos de las variables extensivas, el único estado equivalente a un estado dado es él mismo.

Ahora consideremos un proceso adiabático casi-estacionario que comienza en *O* y termina cuando las variables extensivas toman valores *V*1 y **N**1. Sea *O*1 el estado final (ver Fig. 4.5).

Un estado como *A*1, que es accesible desde *O*1, también es accesible desde *O*. En cambio, como *A*1 no es un precursor de *O*1, tampoco puede serlo de *O*.

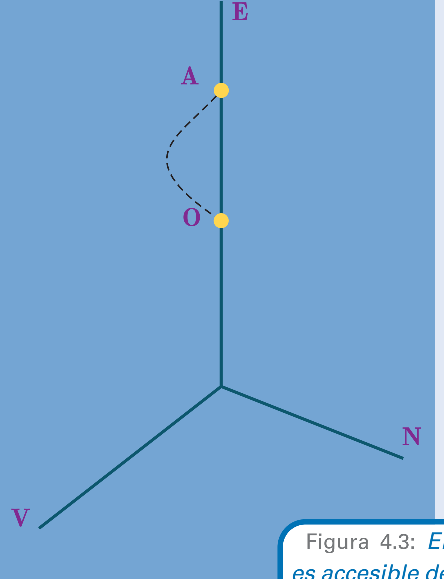


Figura 4.3: *El estado A es accesible desde O, pero O no es accesible desde*

La conclusión es que para cada valor de las variables extensivas existe un único estado que es equivalente a *O*. La unión de todos esos estados define una superficie (ver Fig. 4.6). La entropía, en principio, es sólo una etiqueta que nos permite distinguir estas superficies entre sí. En particular, elegimos esta etiqueta de tal manera que, cuando las variables extensivas se mantienen constantes, la entropía crezca con la energía. De esta manera, los estados accesibles tienen necesariamente más entropía que sus precursores y queda demostrada la desigualdad de Clausius para procesos adiabáticos. De paso, también hemos demostrado el principio de aumento de la entropía para sistemas aislados, en los que toda transformación es necesariamente adiabática.

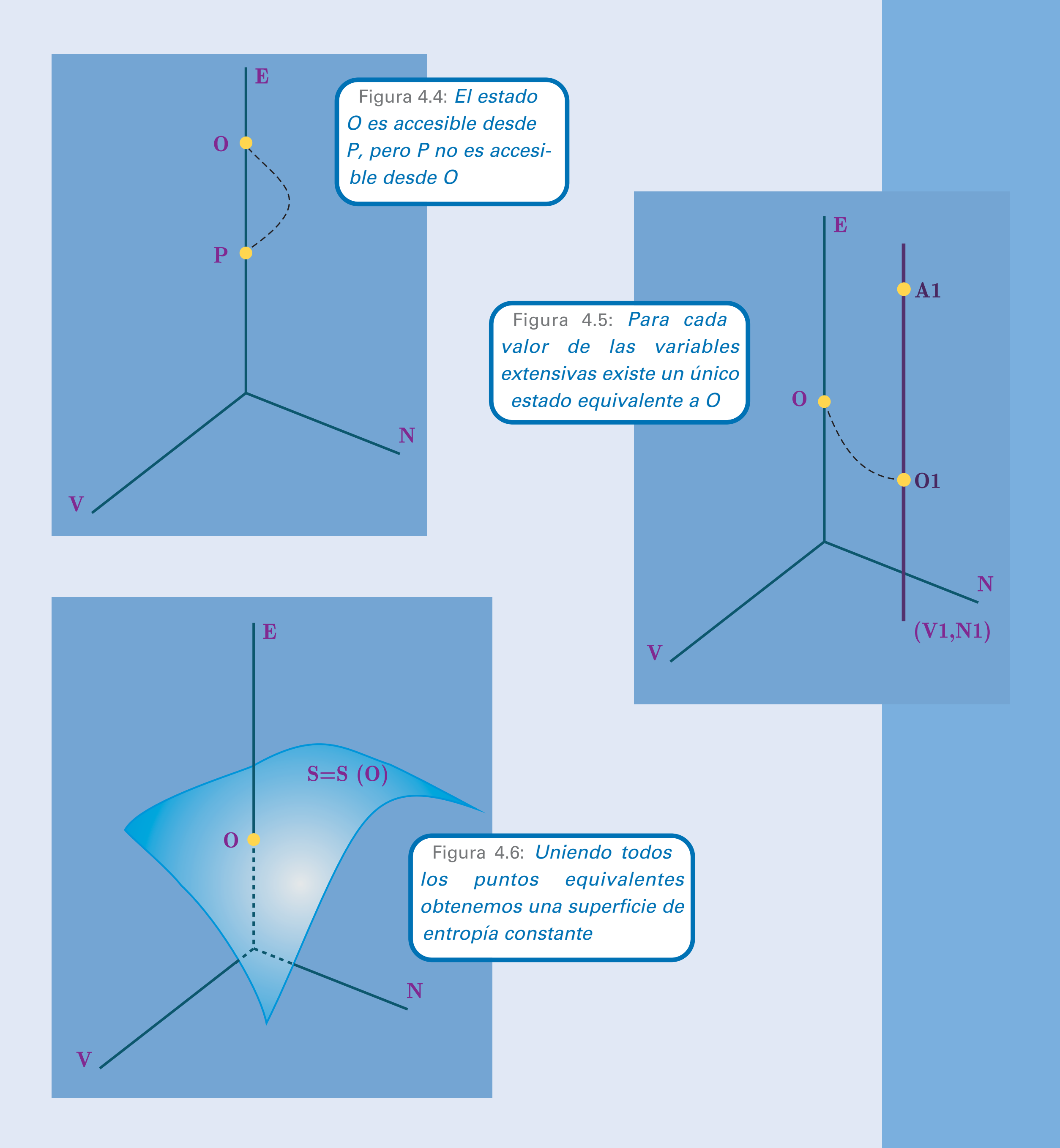


Figura 4.4: *El estado O es accesible desde P, pero P no es accesible desde O*

Figura 4.5: *Para cada valor de las variables extensivas existe un único estado equivalente a O*

Figura 4.6: *Uniendo todos los puntos equivalentes obtenemos una superficie de entropía constante*

4.4.1 Temperatura absoluta y desigualdad de Clausius

Para continuar, definimos el parámetro $\mathcal{T}$ como el cociente entre la variación de energía y de entropía entre dos estados con los mismos valores de las otras variables extensivas.

Consideremos una transición casi-estacionaria de un estado a otro man-

teniendo las otras variables extensivas fijas. Como en este caso no hay trabajo, la variación de energía se debe puramente al calor absorbido al pasar de un estado a otro y, por eso, en este caso particular,

$$Q = \Delta E \tag{4.4.1}$$
$$Q = \mathcal{T} \Delta S$$

Más generalmente, consideremos dos procesos $J1$ y $J2$, ambos comenzando en el mismo estado (digamos, O) y terminando en el mismo estado (digamos, $A1$), (ver Fig. 4.7). Entonces observamos que:

a) si $J1$ y $J2$ son ambos casi-estacionarios, el calor Q_1 absorbido en el proceso $J1$ es igual al calor Q_2 absorbido en $J2$. En efecto, si ambos son casi estacionarios, cualquiera de los dos podría ser recorrido en sentido inverso. Si valiera $Q_1 > Q_2$, uno podría realizar un ciclo empezando y terminando en O, yendo por $J1$ y volviendo por $J2$, absorbiendo un calor neto total Q1 – Q2 > 0. Como la variación neta total de la energía es cero, al volver a O todo este calor se habría convertido en trabajo, lo cual es absurdo porque suponemos que vale el enunciado de Kelvin. Por el mismo motivo, tampoco puede ser $Q_1 < Q_2$: en ese caso violaríamos el enunciado de Kelvin yendo por $J2$ y volviendo por $J1$. Por exclusión, debe ser $Q_1 = Q_2$

b) si $J1$ es casi-estacionario pero $J2$ no, entonces debe ser $Q_1 \geq Q_2$. Efectivamente, como $J1$ puede recorrerse al revés, existe la misma objeción que en (a) a la posibilidad de que $Q_1 < Q_2$. Pero en este caso no hay objeciones a la posibilidad de la desigualdad opuesta, porque no sabemos que $J2$ pueda recorrerse al revés.

Lo que hemos demostrado es una especie de Desigualdad de Clausius bajo la forma

$$Q \leq Q_{C-E} \tag{4.4.2}$$

donde Q es el calor intercambiado en una transformación y Q_{C-E} es el calor intercambiado en *alguna* transformación casi-estacionaria con los mismos estados inicial y final. Esta desigualdad se vuelve aún más parecida a la desigualdad de Clausius si podemos mostrar que

$$Q_{C-E} = \mathcal{T} \Delta S \tag{4.4.3}$$

Para ello, simplemente, identificamos el *único* estado A que tiene los mismos valores de V y $\mathbf{N}$ que O, y la misma entropía que $A1$, y elegimos la transformación casi-estacionaria como un intercambio de calor (con las otras variables extensivas constantes) entre O y A, seguido por un proceso adiabático entre A y $A1$ (ver Fig. 4.8). En la segunda parte no hay intercambio de calor y la entropía permanece constante, así que tanto Q_{C-E} como ΔS en la ecuación 4.4.3 son los que corresponden al tramo O – A. Pero en este caso podemos usar la igualdad,4.4.1 como queríamos demostrar.

Sin embargo, todavía no terminamos. Falta mostrar que la variable $\mathcal{T}$ que hemos introducido en esta sección es de hecho idéntica a la temperatura

absoluta T que aparece en la ecuación de estado del gas ideal. Esto se puede hacer, por ejemplo, calculando la eficiencia η_C de un ciclo de Carnot usando la ecuación 4.4.1 para relacionar los intercambios de calor con variaciones de entropía. Un camino más directo es utilizar nuestra expresión para la entropía del gas ideal y mostrar que, si $\Delta E = \mathbf{N}c_V\Delta T$ para una transformación a volumen y número de partículas constantes, entonces efectivamente $\Delta E = T\Delta S$ cuando ΔE y ΔS son pequeños.

Estrictamente hablando, se considera que la ecuación 4.4.1 provee la definición fundamental de la temperatura absoluta, mientras que la ecuación de estado del gas ideal provee sólo una definición aproximada, válida en el rango de temperaturas en el cual es posible encontrar sistemas físicos que se comportan (aproximadamente) como gases ideales.

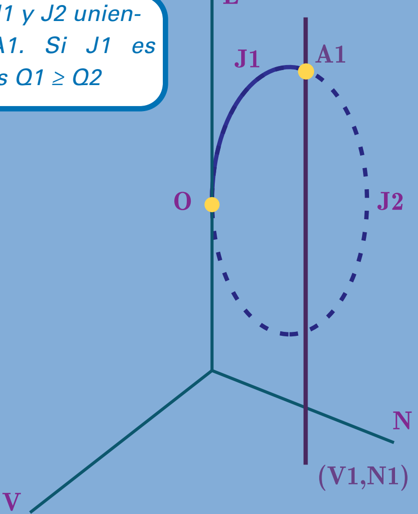


Figura 4.7: *Dos caminos J1 y J2 uniendo los estados O y A1. Si J1 es casi-estacionario, entonces Q1 ≥ Q2*

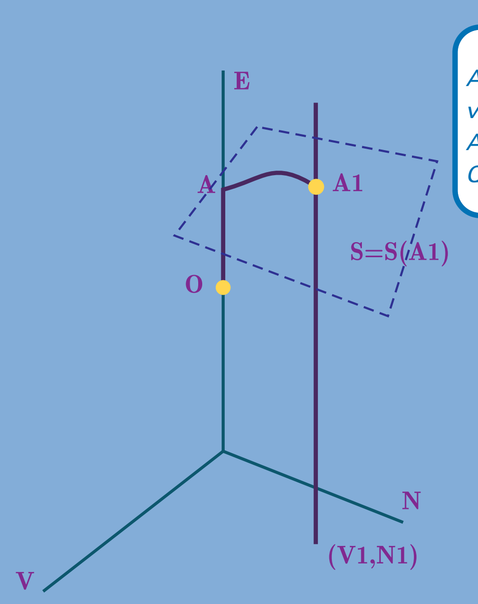


Figura 4.8: *Elegimos un camino casi-estacionario entre O y A1 yendo primero de O a A manteniendo constantes las variables extensivas, y luego adiabáticamente desde A hasta A1. Entonces:*
$Q_{O-A1} = \Delta Q_{O-A}$; $\Delta S_{O-A1} = \Delta S_{O-A}$ y $Q_{O-A} = T\Delta S_{O-A}$

En resumen, la temperatura es una propiedad tal, que los estados de igual temperatura, están en equilibrio térmico entre sí, y la entropía es una variable que caracteriza la accesibilidad mutua de dos estados. Lo notable es que, si el enunciado de Kelvin es correcto, entonces, la relación de equivalencia no es trivial. Este argumento, por supuesto, indica que debe haber algo así como una variable de estado entropía, pero no nos ilumina acerca de su significado microscópico. Este va a ser el tema del resto del libro.

4.5. La entropía a muy bajas temperaturas: la Tercera Ley

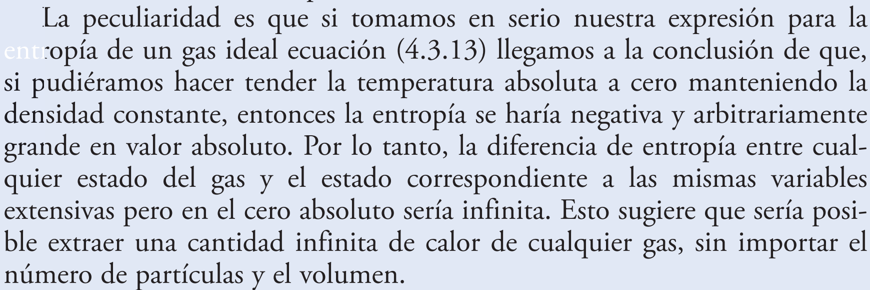
Para redondear esta exposición del aparato formal de la termodinámica, vamos a completar la lista de las leyes, agregando a la Primera y Segunda Ley la Tercera, o Principio de Nernst.

Si se lee atentamente, nuestra demostración de la existencia de la entropía a partir del enunciado de Kelvin tiene una laguna y una particularidad. La laguna es que, estrictamente hablando, no hemos aprendido a calcular el valor de la entropía de un estado dado de un sistema, sino sólo las variaciones de entropía entre dos estados. De hecho, para convertir nuestro argumento en una manera práctica de medir la entropía de un sistema, es necesario poder transformar un estado en otro de manera casi-estacionaria. Hay veces que no sabemos cómo realizar esta transformación o, que directamente no existe, por ejemplo, si queremos comparar el contenido de entropía de dos sistemas distintos.



Walther Hermann Nernst (1864-1941)

Por ejemplo, en el próximo capítulo vamos a comparar el contenido de entropía del Universo tal cual es, con el que tendría si toda la masa del Universo visible estuviera concentrada en un único agujero negro. Obviamente no tenemos idea de cómo pasar de un estado a otro de manera casi-estacionaria, y aunque la tuviéramos, nos sentiríamos poco inclinados a realizar efectivamente el experimento en cuestión.



La peculiaridad es que si tomamos en serio nuestra expresión para la entropía de un gas ideal ecuación (4.3.13) llegamos a la conclusión de que, si pudiéramos hacer tender la temperatura absoluta a cero manteniendo la densidad constante, entonces la entropía se haría negativa y arbitrariamente grande en valor absoluto. Por lo tanto, la diferencia de entropía entre cualquier estado del gas y el estado correspondiente a las mismas variables extensivas pero en el cero absoluto sería infinita. Esto sugiere que sería posible extraer una cantidad infinita de calor de cualquier gas, sin importar el número de partículas y el volumen.

El elemento crucial que nos lleva a esta conclusión es que en nuestra fórmula estamos asumiendo que el calor específico c_V permanece constante. Efectivamente, hasta fines del siglo XIX se creía que el calor específico de cualquier sustancia era constante; en particular, que todos los sólidos cristalinos (por ejemplo, los metales) tenían un calor específico $c_V = \alpha k_B$ con $\alpha = 3$. Este era un resultado experimental (medido a temperaturas próximas a la temperatura ambiente) que se conoce como Ley de Dulong y Petit. (Ver Fig. 4.9).

En cambio, por debajo de temperatura ambiente el calor específico decae, comportamiento que había sido predicho por Einstein.

Hacia fines del siglo XIX Walter Nernst cubrió la laguna y resolvió la paradoja de un pedazo de cobre conteniendo una fuente inagotable de calor postulando (Nernst mismo hubiera dicho *demostrando*, pero la opinión moderna tiende a considerarlo un postulado) que los estados de cualquier sistema a temperatura cero tienen una entropía finita, y de hecho, la misma entropía independiente de cualquier otra variable. Como en todo caso la entropía está definida a menos de una constante, no hay obstáculo en tomar el valor uni-

versal de la entropía en el cero absoluto como igual a cero.

Para que esto fuera posible, la Ley de Dulong y Petit debía dejar de valer a bajas temperaturas. Efectivamente, en 1907 Einstein predijo, independientemente de Nernst y combinando argumentos de mecánica estadística con la entonces recién inventada teoría cuántica, que los calores específicos de todas las sustancias tienden a cero al acercarnos al cero absoluto.

La predicción de Einstein ha sido corroborada por todas las mediciones hasta la fecha, (ver Fig. 4.9).

De hecho, el decaimiento del calor específico es lo suficientemente rápido como para asegurar que *la cantidad de calor contenida en un sólido ordinario es finita.*

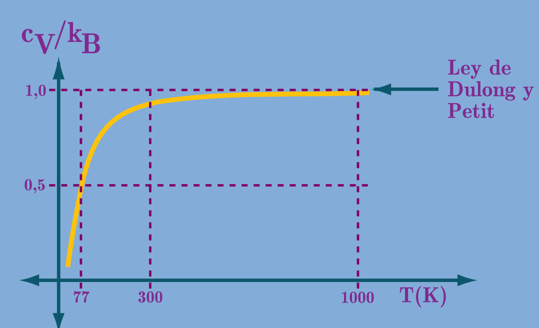


Figura 4.9: *El calor específico del cobre. Las temperaturas marcadas corresponden al punto de condensación del nitrógeno (alrededor de 77 K), temperatura ambiente (300 K) y una temperatura elevada, del tipo de las que se desarrollan en un motor de los que hemos visto (1.000 K). Nótese la verificación de la Ley de Dulong y Petit en el rango de 300 a 1.000 K. En cambio, por debajo de temperatura ambiente el calor específico decae, comportamiento que había sido predicho por Einstein.*

En la actualidad, el postulado de Nernst apuntalado por los trabajos de Einstein, ha sido elevado al rango de Tercera Ley de la Termodinámica. Nótese que de acuerdo con el postulado de Nernst, una transformación casi-estacionaria a temperatura cero es a la vez isoterma y adiabática. Ahora, como dos adiabáticas distintas no se pueden cortar (si lo hicieran, en el punto de intersección la entropía tomaría dos valores distintos a la vez), tenemos que llegar a la ***conclusión de que es imposible alcanzar el cero absoluto enfriando adiabáticamente un sistema***, porque la entropía de un estado a temperatura mayor que cero es siempre estrictamente positiva. Esta observación se puede refinar, demostrando que es imposible alcanzar el cero absoluto en cualquier número finito de pasos. El record actual de bajas temperaturas lo tienen los llamados *condensados de Bose-Einstein*, sistemas de gases muy diluidos que ha sido posible enfriar hasta temperaturas de 10^{-9} *K* (sí, leyó bien: 0,000000001 *K*), y a los que volveremos a encontrar en el capítulo 7.

• Propuesta de Actividades

• **Ecuaciones de estado.** Comparar el comportamiento de gases reales con el modelo de gas ideal descrito en el texto. Buscar el gráfico del factor de compresibilidad en función de la presión para un gas real, por ejemplo nitrógeno. ¿Cómo se comporta el nitrógeno a bajas temperaturas? ¿Sigue siendo un gas? ¿Y a altas presiones? Relacionar el gráfico del factor de compresibilidad con el diagrama de fases de la misma sustancia. ¿En qué sentido podemos decir que el diagrama de fases del agua es anómalo?

Referencia: Van Wylen, Sonntag y Borgnakke

Capítulo

5

La universalidad de la segunda ley

En los primeros cuatro capítulos de este libro hemos introducido el concepto de entropía tal como aparece en el marco de la termodinámica. Para eso hemos tomado como eje el problema de la estimación de la eficiencia de una máquina térmica. Este problema ha sido una especie de columna vertebral del desarrollo de la termodinámica incluso desde antes de que se la considerase una disciplina autónoma.

La discusión precedente, y especialmente el último capítulo, demuestra, abundantemente, que, a partir del problema, aparentemente mundano de la eficiencia de un ciclo térmico, es posible construir un aparato formal de un grado considerable de sofisticación y abstracción.

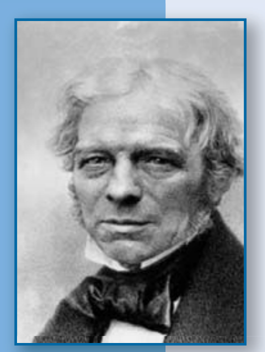
Cuando demostramos que la entropía existe y es función de estado en el capítulo 4, no hacemos referencia alguna al tipo particular de sistema del que estamos hablando, mucho menos nos restringimos a hablar de gases o de máquinas de vapor. Incluso desde el comienzo de nuestra discusión, hemos tenido cuidado de mostrar que las categorías de calor y de trabajo son completamente universales: podemos hablar con el mismo rigor del calor que disipa la nena tratando de hamacarse, como del calor que genera un reactor nuclear en una planta de generación de energía eléctrica. Esta universalidad de los principios de la termodinámica no tiene paralelo en ninguna otra rama de la física. Muchos especialistas, este autor incluido, tienden a pensar que esto se debe a que la termodinámica captura, con todas las calificaciones del caso, un elemento esencial de cómo está armado el Universo, o con más modestia, de nuestra capacidad de describirlo.

En el resto del libro vamos a ver varias aplicaciones de la termodinámica (y aún más importante, de la *manera de pensar* característica de la termodinámica) a una serie de sistemas completamente alejados de la idea de un gas, tales como computadoras y seres vivos.

Para desarrollar estas aplicaciones, vamos a necesitar enriquecer la perspectiva estrictamente macroscópica que hemos sostenido hasta este momento con elementos de la perspectiva microscópica. Sin embargo, aún dentro de un marco estrictamente macroscópico es posible dar ejemplos del carácter universal de las leyes de la termodinámica.

El objetivo de este capítulo es mostrar esto en los hechos describiendo, desde el punto de vista de la termodinámica, una serie de objetos cada vez

más exóticos. Vamos a empezar con la radiación electromagnética, continuaremos con los agujeros negros y, finalmente, ya que estamos, terminaremos hablando del Universo en su conjunto.

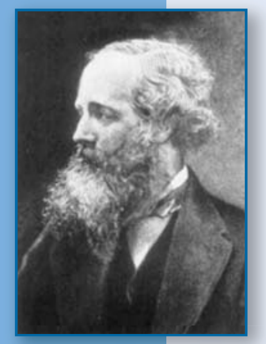


Michael Faraday (1791-1867)

5.1. La entropía de la radiación y el problema del cuerpo negro

En esta sección, vamos a discutir algunos aspectos elementales de la termodinámica de los campos electromagnéticos. Esto es, por supuesto, una de las aplicaciones más importantes de la termodinámica. Nos va a permitir describir el llamado problema del cuerpo negro, problema cuya resolución exigió el desarrollo de la mecánica cuántica. Y, finalmente, nos hace falta, para introducir algunos resultados, puntos necesarios para poder discutir la entropía de los agujeros negros y del Universo en su conjunto.

El electromagnetismo es la parte de la física que trata de los fenómenos eléctricos (como la conducción de electricidad en un metal) y magnéticos (como la desviación de la aguja de una brújula hacia el norte). El que esto se trate en un solo capítulo de la física, en vez de haber capítulos separados para los fenómenos eléctricos y magnéticos, no es para nada trivial. Es el resultado de una serie de desarrollos durante el siglo XIX, entre los cuales se destacan los aportes de Faraday, Maxwell y Hertz. La evidencia más espectacular de la identidad profunda de los fenómenos eléctricos y magnéticos es la existencia de *ondas electromagnéticas*, que vamos a describir más adelante.



James Clerk Maxwell (1831-1879)

La teoría del electromagnetismo, está construida alrededor de los conceptos de campo eléctrico y campo magnético. En general, en física, hablamos de un campo cuando tratamos con una cantidad distribuída en el espacio. Por ejemplo, en nuestro viejo amigo, el cilindro del motor de combustión, podemos hablar de un campo de temperaturas, para indicar que, en cada punto del interior de la cámara de combustión existe una temperatura bien definida. Para poner de manifiesto la existencia de este campo, necesitamos colocar un sensor (en este caso, la punta de un termómetro) en distintos puntos y registrar las temperaturas respectivas.

De manera similar, los campos eléctricos y magnéticos se manifiestan a través de su acción sobre las partículas cargadas. Resulta que de las tres partículas elementales, fundamentales que constituyen la materia, los protones y neutrones, que forman el núcleo atómico y, los electrones, que orbitan a su alrededor, dos, los protones y los electrones, poseen una cualidad llamada *carga eléctrica*. Una partícula dotada de carga eléctrica que se desplaza en el espacio sufre una fuerza. Esta fuerza tiene dos componentes: una que depende, exclusivamente, de la posición instantánea de la partícula y, otra, que depende de la posición y de la velocidad (siendo siempre perpendicular a la velocidad). La primera fuerza es igual al producto de la carga de la partícula por el *campo eléctrico*; la segunda, es (en magnitud) igual al producto de la carga, la velocidad y el *campo magnético*. De esta manera, las partículas cargadas nos permiten detectar la presencia de campos eléctricos y magnéticos.

Como la fuerza magnética es siempre perpendicular al desplazamiento, no

realiza trabajo (ver el capítulo 2). La fuerza eléctrica sí puede realizar trabajo. Si la partícula cargada se desplaza en un circuito (por ejemplo, un electrón recorriendo un cable de cobre), decimos que el trabajo neto realizado por la fuerza eléctrica es (menos) el producto de la carga por la *diferencia de potencial* entre el punto inicial y final. De paso, un material que permite el desplazamiento de cargas se dice *conductor*.

Las partículas cargadas no sólo funcionan como sensores de los campos eléctricos y magnéticos, sino que también son los agentes por los que se generan estos campos. Una carga eléctrica genera un campo eléctrico a su alrededor, y una carga en movimiento genera también un campo magnético. También, hay otra forma de generar campos electro-magnéticos. Un campo magnético variable induce una diferencia de potencial en un lazo conductor (Ley de Faraday) y, por ende, un campo eléctrico. Este es el proceso físico que permite generar una corriente eléctrica haciendo girar un lazo conductor en un campo magnético, o sea, un generador de corriente alterna. Un campo eléctrico variable genera un campo magnético similar al que generan cargas en movimiento (Ley de Ampere-Maxwell). La generación cruzada de campos electromagnéticos permite la existencia de *ondas electromagnéticas*: campos eléctricos y magnéticos cruzados que se propagan por el espacio retroalimentándose mutuamente. La existencia de ondas electromagnéticas fue predicha por Maxwell en 1864 y verificada experimentalmente por Hertz en 1887. Poco después de las experiencias de Hertz (1905), Einstein aportó el detalle esencial de que (a diferencia de ondas de otros tipos, como ondas de sonido u ondas de superficie en un líquido), las ondas electromagnéticas pueden propagarse en ausencia de cualquier otro tipo de materia, es decir, en vacío.

Heinrich Rudolf Hertz
(1857-1894)

Una onda, electromagnética o de cualquier otro tipo, se define por su frecuencia υ (este símbolo denota una letra del alfabeto griego y se lee *nu*), su longitud de onda λ (otra letra griega, ésta se lee *lambda*) y por la velocidad de propagación $c = \upsilon\lambda$ (ver Fig. 5.1). En el caso de las ondas electromagnéticas en vacío, $c = 299.792.458 \frac{m}{s}$ es la constante universal por excelencia.

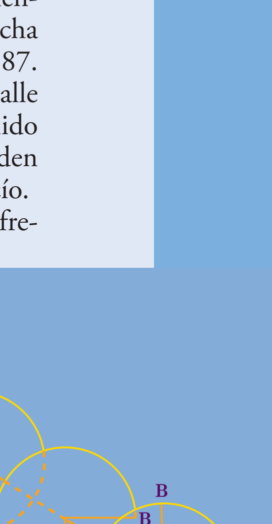


Figura 5.1: *Un esquema de onda electromagnética, mostrando el campo eléctrico E y magnético B en distintos puntos en un mismo instante. El patrón se repite con un intervalo dado por la longitud de onda λ. Si en cambio nos paramos en un punto dado, vemos rotar a los campos E y B con frecuencia υ, de manera que los campos retornan a su posición inicial después de un lapso υ^{-1}*

Si clasificamos los distintos tipos de ondas electromagnéticas por su frecuencia, obtenemos el *espectro electromagnético* (ver Cuadro 5.1). La luz no es sino un tipo particular de onda electromagnética, con longitudes de onda del orden de 10^{-7} m y frecuencias de 10^{15} s^{-1}. Las ondas de radio en cambio tienen longitudes de onda del orden de metros, y frecuencias de cientos de millones de Hertz Hz ($1\ Hz = 1\ s^{-1}$).

Al desplazarse, las ondas electromagnéticas transportan energía y cantidad de movimiento. Por lo tanto un haz de ondas electromagnéticas admite una descripción como si fuera una corriente de partículas, llamadas *fotones*. Cada fotón posee una energía $e = h\upsilon$, donde $h = 6{,}63.10^{-34}$ $J\ s$ es la *constante de Planck*, una cantidad de movimiento $p = h/\lambda$, y se desplaza con la velocidad de la luz c. Un fotón de luz visible, por lo tanto, tiene una energía de 10^{-19} J, que es un número realmente muy chiquito comparado con energías características de procesos cotidianos.

Banda	λ (m)	υ (Hz)	E (J)	T (K)
Radio	1	10^{9}	10^{-25}	10^{-2}
Microondas	10^{-3}	10^{11}	10^{-23}	1
Infrarrojo	10^{-5}	10^{13}	10^{-21}	10^{2}
Óptico	10^{-7}	10^{15}	10^{-19}	10^{4}
Rayos X	10^{-10}	10^{18}	10^{-16}	10^{7}
Rayos Gama	10^{-13}	10^{21}	10^{-13}	10^{10}

Cuadro 5.1: *El espectro electromagnético. Si bien el espectro es continuo, en el sentido de que la longitud de onda o la frecuencia toman valores continuos, es usual dividirlo artificialmente en bandas, del mismo modo que la parte del espectro que corresponde a la luz visible se divide convencionalmente en siete colores. En esta tabla hemos seleccionado algunas bandas que nos resultan familiares por sus usos tecnológicos. Para cada banda damos la longitud de onda característica, la frecuencia y la energía del fotón correspondiente. En la última columna damos la temperatura a la que debe calentar un cuerpo negro para que la mayor parte de su radiación electromagnética se encuentre en esa banda*

En determinadas circunstancias, es posible hablar de un *gas de fotones*. De hecho, nuestro Universo está inmerso en un baño de microondas que fueron generadas en un momento temprano de la evolución cósmica, el llamado *fondo cósmico de radiación*. Podemos describir este baño de microondas como un gas de fotones, cada uno de ellos de muy baja energía.

Los fotones no tienen potencial químico ($\mu = 0$), por lo cual el *número de fotones* no aparece como variable extensiva en relaciones termodinámicas, pero sí tienen una presión P, temperatura T, energía E, entropía S y volumen V. Nótese que las densidades de energía $\rho = \dfrac{E}{V}$ (donde ρ es la letra griega *ro*)

y de entropía $s = \frac{S}{V}$ son variables intensivas. La presión y la densidad de energía están relacionadas por la ecuación de estado

$$P = \frac{1}{3}\rho \tag{5.1.1}$$

Utilizando la relación general entre las variables termodinámicas ecuación 4.1.4, obtenemos

$$s = \frac{4}{3}\frac{\rho}{T} \tag{5.1.2}$$

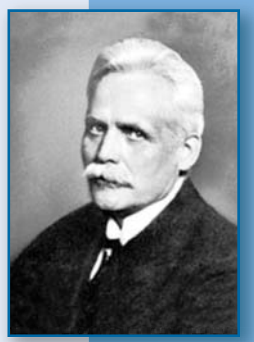
Por lo tanto, la única relación que queda por descubrir es la que existe entre ρ y *T*, que está dada por la *Ley de Stefan-Boltzmann*

$$\rho = \sigma T^4 \tag{5.1.3}$$

donde σ (otra letra griega, ésta se lee *sigma*) vale

$$\sigma = \frac{8\pi^5}{15}\frac{k_B^4}{(hc)^3} \approx 10^{-16}\, J\, m^{-3}\, K^{-4} \tag{5.1.4}$$

La forma de la Ley de Stefan-Boltzmann (aunque no el valor de σ) se puede deducir de la ecuación de estado por argumentos puramente termodinámicos.



Wilhelm Wien
(1864-1928)

5.1.1. El problema del cuerpo negro

Las fórmulas que anteceden dan la ecuación de estado de la radiación y las relaciones principales entre las variables termodinámicas involucradas. Con estos elementos podemos enunciar el *problema del cuerpo negro.*

En vez de mirar la densidad total de energía de la radiación, es posible buscar, exclusivamente, la contribución de fotones con frecuencias entre v y $v + dv$, donde suponemos que la tolerancia dv es pequeña. La densidad de energía asociada con estos fotones es

$$d\rho\,[\nu, T] = F\,[\nu, T]\, d\nu \tag{5.1.5}$$

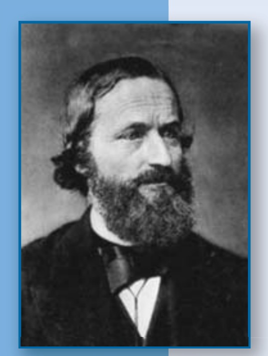
La función F tiene unidades de *energia* x (*volumen* x *frecuencia*)$^{-1}$. Con la frecuencia v podemos construir una longitud, $\lambda = \frac{c}{v}$ y una energía $e_v = hv$. Con la temperatura T podemos construir una energía $e_T = k_B T$. Por lo tanto, por análisis dimensional, llegamos a la *Ley de desplazamiento de Wien*

$$F\,[\nu, T] = \frac{e_\nu}{\lambda^3 \nu} f\left(\frac{e_\nu}{e_T}\right) \tag{5.1.6}$$

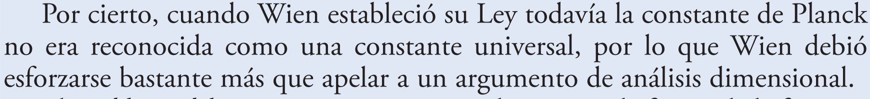
$$F\,[\nu, T] = \frac{h\nu^3}{c^3} f\,(x)$$

donde

$$x = \frac{h\nu}{k_B T} \tag{5.1.7}$$



Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887)



Por cierto, cuando Wien estableció su Ley todavía la constante de Planck no era reconocida como una constante universal, por lo que Wien debió esforzarse bastante más que apelar a un argumento de análisis dimensional.

El *problema del cuerpo negro* consiste en determinar la forma de la función *f*. Se llama así porque Kirchhoff demostró que, si un cuerpo absorbe una fracción α de la energía radiante que cae sobre su superficie en un rango de frecuencia dado, entonces también emite una cantidad proporcional a $f\alpha$ en ese rango. De esta manera, la función f representa la curva de emisión de un cuerpo capaz de absorber la totalidad de la radiación que cae sobre él
($\alpha = 1$ en todas las frecuencias), es decir, de un cuerpo negro.

Utilizando argumentos de física newtoniana, Rayleigh y Jeans demostraron que la función *f tenía que ser* proporcional a $1/x$, de manera que F terminaba siendo proporcional a ν^2. Esto es perfectamente absurdo, porque entonces la densidad de energía total obtenida sumando sobre todos los rangos de frecuencia sería infinita, en vez de estar dada por la Ley de Stefan-Boltzmann. De modo que algo tenía que estar profundamente mal en la física newtoniana.

Planck tuvo que inventar la mecánica cuántica para encontrar la fórmula correcta, que es

$$f\,(x) = \frac{1}{e^x - 1} \tag{5.1.8}$$

El resultado de Rayleigh-Jeans se recupera en el límite en que x es muy pequeño, pero la fórmula correcta conduce inmediatamente a la Ley de Stefan-Boltzmann.

Incidentalmente, existen numerosas verificaciones experimentales de que la distribución de energía, por rango de frecuencia, en la radiación de un cuerpo negro sigue a la perfección la fórmula de Planck.



Sir James Hopwood Jeans (1877–1946)

5.1.2. La ley de Stefan-Boltzmann

Como un ejemplo más de la potencia de los argumentos termodinámicos, vamos a demostrar que la ecuación de estado $P = (1/3)\rho$ determina la forma de la Ley de Stefan -Boltzmann.

Como ya hemos visto, podemos escribir $E = V\rho\,(T)$, $S = V\,s\,(T)$ y entonces vale la identidad

$$T = \frac{4}{3}\frac{\rho}{s} \tag{5.1.9}$$

Consideremos una expansión adiabática casi-estacionaria. Como la entropía no cambia, tenemos $s \approx V^{-1}$. Como la energía cambia solamente debido al trabajo de volumen, se puede mostrar que $\rho \approx V^{-4/3}$. Por lo tanto, de la ecuación 5.1.9 deducimos que $T \approx V^{-1/3}$. Comparando las expresiones para s y T deducimos que $s \approx T^3$. Como s es función sólo de T, esta expresión vale en general, no sólo bajo la condición de expansión adiabática. Una nueva aplicación de la ecuación 5.1.9 conduce a $\rho \approx T^4$, quedando sólo la incógnita por el coeficiente.

5.2. La entropía de los agujeros negros

Los agujeros negros son probablemente los objetos más exóticos del Universo. Se producen por el colapso de estrellas supermasivas. El colapso resulta en un agujero negro cuando la masa de la estrella es tal que la estrella es incapaz de soportar su propio peso. Típicamente, eso ocurre para estrellas cuya masa es de unas tres veces la masa del Sol o más. Por otro lado, no se conoce un límite al tamaño máximo que puede tener un agujero negro. Se cree que en el centro de nuestra galaxia existe un agujero negro cuya masa sería de millones de veces la masa del Sol, y agujeros aún más masivos han sido asociados con otras galaxias.

Un agujero negro modifica las trayectorias de rayos de luz (y de cualquier otra partícula) que pasan cerca de él, de manera que si el rayo (o la partícula) se aventuran a una distancia menor que el *radio de Schwarzschild* r_S del agujero, entonces es atrapado y nunca más puede emerger del agujero. Como resultado, el interior del *horizonte de eventos*, es decir, la superficie de radio r_S alrededor del agujero, es completamente opaco a un observador externo. Nosotros consideraremos, solamente, la clase más simple de agujeros, que se caracterizan únicamente por su masa M (o lo que es lo mismo, su energía en reposo $E = Mc^2$, de acuerdo con la famosa fórmula de Einstein). El radio de Schwarzschild está dado por

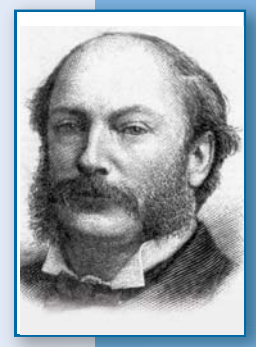
$$r_S = \frac{2GM}{c^2} \approx 1\,\mathrm{km}\,\frac{M}{M_\odot} \qquad (5.2.1)$$

donde G es la *constante de Newton*, que vale $G = 6,67.10^{-11} m^3 kg^{-1} s^{-2}$, y $M_\odot \approx 10^{30} kg$ es la masa del Sol. Los agujeros negros son tan exóticos que durante mucho tiempo se dudó de que realmente existiera alguno. Recientemente, como ya hemos mencionado, se ha descubierto evidencia de la presencia de un agujero negro en el centro de nuestra galaxia, y se cree que la asociación de agujeros negros con galaxias es frecuente en nuestro Universo.

Hay por lo menos tres motivos para hablar de agujeros negros en un texto elemental sobre la entropía como éste. En primer lugar, la teoría de agujeros negros es una de las aplicaciones más extravagantes de la termodinámica clásica: si se le puede aplicar a los agujeros negros, la termodinámica es *realmente* universal. En segundo lugar, vamos a necesitar el dato de la entropía de los agujeros negros en nuestra discusión de la entropía del Universo en la próxima sección. Y, finalmente, si los agujeros negros fueran real y absolutamente negros, entonces *no podría haber una Segunda Ley*

A principios de la década de 1970, virtualmente, la totalidad de los físicos que estaban enterados de esta contradicción entre los agujeros negros y la Segunda Ley estaban dispuestos a aceptar que la Segunda Ley era una aproximación válida

En un Universo, en que los agujeros negros fueran absolutamente negros, es decir, que jamás dejasen escapar ninguna señal de su interior, habría una manera obvia de violar la Segunda Ley. Simplemente se toma el exceso de entropía que se desea eliminar y se lo transfiere a un cuerpo descartable, con muy bajo contenido de energía, que, a su vez, se deja caer como al descuido en un agujero negro. Como la masa del agujero apenas cambia, en efecto, hemos hecho desaparecer la molesta entropía, y todos felices, menos Clausius.



John William Strutt, tercer Barón de Rayleigh. (1842-1919)



Karl Schwarzschild (1873-1916)

cuando no hay agujeros negros cerca. Sin embargo, esta solución de compromiso era particularmente difícil de tragar, debido a las propiedades del *vacío cuántico*.

Así como una partícula cuántica nunca puede estar absolutamente quieta (principio de Heisenberg), en un Universo cuántico, el espacio nunca puede estar absolutamente vacío. Siempre hay un fondo de partículas que emergen espontáneamente del vacío y son reabsorbidas en él. Este proceso es demasiado fugaz para ser perceptible en la vida corriente, de la misma manera que percibimos la superficie del mar como si fuera suave, cuando en realidad es un amasijo de moléculas moviéndose en todas direcciones. Típicamente, el tiempo que pasa desde que aparece un electrón del vacío hasta que se reabsorbe es de 10^{-21} *s*. Pero estas partículas (que llamamos *virtuales*) existen, y el caso es que toda partícula puede ser virtual.

La conclusión es que uno nunca se puede afirmar con certeza que no haya ningún agujero negro en el barrio: un agujero negro virtual podría emerger del vacío en el interior mismo del cilindro de nuestro auto en el momento menos pensado.

De manera que existen electrones virtuales, fotones virtuales y también agujeros negros virtuales.

Estas consideraciones llevaron a Jakob Bekenstein a resolver la contradicción entre la Segunda Ley y los agujeros negros de la manera opuesta: como la Segunda Ley es válida, los agujeros negros deben contener una entropía intrínseca cuyo crecimiento, al absorber un objeto cualquiera, sobrecompensa la pérdida de la entropía del objeto.

Cuando varios investigadores de primer nivel estaban preparando refutaciones detalladas de la hipótesis de Bekenstein, Stephen Hawking sorprendió a todos (incluyendo a Bekenstein) con la demostración de que en un Universo cuántico, los agujeros negros no son completa y absolutamente negros. Así como afecta a las partículas reales a su alrededor, el agujero también afecta a las virtuales: algunas caen irremediablemente al interior del agujero, y otras son expulsadas hacia el infinito, de manera que un observador externo ve un flujo de partículas proveniente del agujero negro. Hawking demostró que un *agujero negro* emite como si fuera un *cuerpo negro*, o sea, que la distribución de energía por rango de frecuencias sigue la Ley de Planck (ecuación 5.1.8), con una temperatura



Werner Karl Heisenberg
(1901–1976)

$$T_H = \frac{hc}{4\pi k_B}\frac{1}{r_S}$$

$$T_H = \frac{hc^3}{8\pi G k_B}\frac{1}{M}$$

$$T_H \approx 10^{-6}\, K \left(\frac{M}{M_\odot}\right)^{-1} \tag{5.2.2}$$

Cuando un agujero de masa M absorbe un cuerpo de masa $m << M$, su energía aumenta en mc^2. Si le creemos a la desigualdad de Clausius, el aumento mínimo de entropía es

$$\Delta S = \frac{mc^2}{T_H}$$

$$\Delta S = \frac{8\pi G k_B}{hc} Mm$$

$$\Delta S \approx \frac{4\pi G k_B}{hc}\left[(M+m)^2 - M^2\right] \qquad (5.2.3)$$

Esto sugiere que la entropía del agujero negro de masa M está dada por:

$$S = \frac{1}{4}\frac{k_B c^3}{hG}\mathcal{A} \qquad (5.2.4)$$

donde

$$\mathcal{A} = 4\pi r_S^2$$

$$\mathcal{A} = 16\pi \frac{G^2}{c^4} M^2 \qquad (5.2.5)$$

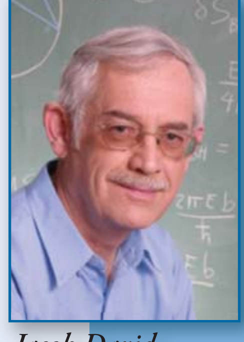
es el área del horizonte de eventos. Combinando estas dos fórmulas obtenemos

$$S = 10^{75} k_B \left(\frac{M}{M_\odot}\right)^2 \qquad (5.2.6)$$

La inclusión de la entropía intrínseca del agujero negro elimina la objeción a la Segunda Ley que planteamos al comienzo de esta sección.

Lo relativamente sencillo de esta presentación no debe hacer perder de vista lo extraño que es que se pueda hablar de la *entropía de un agujero negro*. Uno está acostumbrado a pensar en la entropía de sistemas más o menos complejos (un gas compuesto de un número enorme de partículas, un cristal compuesto de muchos átomos), capaces de adoptar diversos estados microscópicos aún permaneciendo en un único estado macroscópico. Pero un agujero negro del tipo que estamos discutiendo no posee estructura interna; su estado está únicamente definido por su masa. Y sin embargo su entropía, como veremos en la próxima sección, es enorme.

Al día de la fecha, el consenso entre los especialistas es que los agujeros negros efectivamente poseen una entropía intrínseca, pero que no entendemos su origen, porque no sabemos cómo combinar la teoría de la gravedad de Einstein con la mecánica cuántica. Pero esta es otra historia. Ahora tenemos que dedicarnos a cosas más modestas, tales como la entropía del Universo.


Jacob David Bekenstein (1947-)

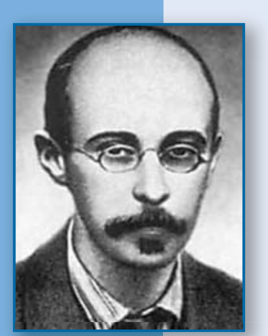

Stephen William Hawking (1942-)

5.3. La entropía del Universo, la muerte térmica y la Segunda Ley

El hecho observacional más importante acerca de nuestro Universo es que se expande. Si seguimos la distancia entre dos objetos cosmológicos dados (por ejemplo, dos grupos de galaxias) vemos que, una vez descontados los



Edwin Powell Hubble
(1889-1953)



Alexander Friedmann
(1888- 1925)

movimientos *peculiares* de cada objeto, la distancia entre ellos aumenta. Eso crea una velocidad aparente, y si los objetos están cercanos uno al otro, la velocidad aparente v es proporcional a la distancia d, $v = Hd$, donde $H = 2{,}5.10^{-18} s^{-1}$, es la *constante de Hubble*. La constante de Hubble es constante en el sentido de que en un momento dado es la misma para cualquier par de objetos, pero cambia de valor en el tiempo. Está relacionada con la densidad de masa ρ_m en el Universo a través de la ecuación de Friedmann

$$H^2 = \frac{8\pi}{3} G\rho_m \qquad (5.3.1)$$

Hoy la densidad media del Universo es ≈ $0{,}75\ 10^{-28}\ g\ cm^{-3}$. Por supuesto, el Universo es fundamentalmente espacio vacío. La densidad media en la galaxia es ≈ $10^{-22}\ g\ cm^{-3}$; un vaso de agua en la Tierra tiene una densidad de 1 $g\ cm^{-3}$.

Esta densidad de masa es la suma de varias componentes. Una de ellas es la *radiación*. Si apuntamos una antena al cielo y conectamos la salida a una radio o un osciloscopio, vamos a ver que, efectivamente, percibimos una señal. La mayor parte de esta señal es de origen terrestre, muchas veces, generada por nuestra propia actividad. Otra parte importante es generada por procesos astrofísicos, claramente, identificados.

Conociendo la densidad de energía, podemos calcular la densidad de masa equivalente, de acuerdo con la fórmula de Einstein. Como E=m c^2 , obtenemos la densidad de masa dividiendo la densidad de energía por c^2. El resultado es $10^{-33}\ g\ cm^{-3}$. Si consideramos que la mayoría de los fotones del fondo cósmico de microondas posee energías de alrededor de $k_B T_\gamma \approx 10^{-23} J$, también podemos definir una densidad numérica de fotones $n_\gamma = \frac{\rho_\gamma}{k_B T_\gamma} \Rightarrow n_\gamma \approx 10^9 \cdot m^{-3}$.

Observamos que esencialmente la densidad de entropía de la radiación es $s_\gamma \approx k_B \cdot n_\gamma$.

Nuestra galaxia, por ejemplo, funciona como una gigantesca emisora de radio; éstas son ondas electromagnéticas generadas por el movimiento al azar de electrones libres en la galaxia. Cuando las señales provenientes de todas estas fuentes son descartadas, queda un residuo. Este residuo es una señal en la banda de microondas (ver la tabla 5.1). Llega a la Tierra desde el espacio, con la misma intensidad en todas las direcciones, y se originó en los momentos iniciales de la evolución del Universo. Se lo llama el fondo cósmico de microondas. Dado nuestro tema, es interesante notar que, la distribución de energía en función de la frecuencia para el fondo cósmico de microondas, verifica la Ley de Planck que vimos a propósito de la radiación de cuerpo negro. Más concretamente, el fondo cósmico de microondas corresponde a radiación de cuerpo negro en equilibrio a una temperatura de T = 2,7 K. Por lo tanto, vale aplicar la Ley de Stefan-Boltzmann para calcular su densidad de energía, que es de 10^{-14} J m^{-3}.

El segundo componente es la materia, propiamente dicha, representada, fundamentalmente, por los electrones, los protones y los neutrones. En realidad, los electrones son, sólo, el tipo más abundante de las *partículas livianas* o *leptones.* De la misma manera, los protones y los neutrones son, sólo, una clase, aunque la más abundante, entre las *partículas pesadas* o *barione.*

Como los electrones tienen una masa que es más de mil veces menor que la de los protones y neutrones, mientras que el número de electrones es exactamente igual al de protones (esto lo sabemos porque el Universo no posee una carga eléctrica neta), la contribución de la materia ordinaria a la densidad de masa/energía está a cargo de los bariones, es decir, de los protones y los neutrones. Por otro lado, resulta que sabemos, casi exactamente, la densidad de bariones en el Universo, porque de ese número depende la proporción entre las densidades de los dos elementos químicos más abundantes, el hidrógeno y el helio. Los bariones contribuyen alrededor del 5% de la densidad de masa total, o sea unos 10^{-29} $g\ cm^{-3}$. Considerando que, cada barión, pesa alrededor de 10^{-23} g, obtenemos una densidad numérica de $n_b \approx 1 m^{-3}$. Nótese que mientras que la contribución de los bariones a la densidad de masa es mucho más importante que la de la radiación, que habíamos calculado en 10^{-33} $g\ cm^{-3}$, en términos de entropía es al revés: la densidad de entropía s_γ de la radiación es mucho mayor que la densidad de entropía $s_b \approx k_B n_b$ de los bariones. El valor del parámetro $\eta = \frac{n_\gamma}{n_b} \approx 10^9$ es una de las propiedades cuantitativas más importantes de nuestro Universo.

El 5% de materia bariónica no alcanza a dar cuenta de la suma de las masas de las galaxias conocidas (que podemos medir con mucha precisión a través de sus efectos sobre las trayectorias de rayos de luz). Por lo tanto se supone que existe otro tipo de materia, que no se acumula en estrellas ni en planetas como la Tierra, pero que contribuye la parte principal de la masa de una galaxia. Este tipo de materia se conoce como *materia oscura*, ya que, al no acumularse en estrellas, no participa en la emisión de luz. Las materia oscura estaría compuesta de partículas mucho más pesadas que los bariones (de otra manera, la forma y distribución de las galaxias sería muy distinta de lo que se observa), por lo cual la densidad numérica no sería muy alta, y de esa forma su contribución a la entropía sería despreciable.

En realidad, no se cree que el 95% de materia no-bariónica en el Universo esté compuesto solamente por materia oscura. Habría un último componente, la *energía oscura*, que no se acumula en galaxias pero contribuye la mayor parte (alrededor del 70 %) de la masa del Universo. En todo caso, la energía oscura tampoco contribuye significativamente a la densidad de entropía.

De este modo vemos que el Universo posee una entropía, que es esencialmente la entropía de la radiación cósmica de fondo.

5.3.1. La muerte térmica del Universo

Como el Universo es por definición un sistema cerrado, la entropía total del Universo no puede sino crecer, o a lo sumo permanecer constante. De ahí el mito de la *muerte térmica del Universo*: la entropía crecería hasta alcanzar su valor máximo, luego de lo cual toda transformación ulterior se volvería imposible.

En un Universo en expansión como el nuestro, no tenemos nada que

temer de la muerte térmica. Aún cuando la entropía del Universo aumentase, como el Universo es cada vez más grande, la densidad de entropía bien puede disminuir. De manera que, localmente, nunca se alcanza un punto de equilibrio que imposibilite nuevas transformaciones.

De hecho, aún cuando el Universo no fuese infinito ni se fuera a expandir para siempre (en contra de la evidencia que poseemos), todavía subsiste el hecho de que la entropía del Universo es mucho menos de lo que podría ser. En todo caso la muerte térmica es un peligro remoto, mucho menos inminente que otros peligros como la conversión del Sol en una gigante roja dentro de algunos miles de millones de años - transformación que casi con certeza va a convertir a la Tierra en inhabitable, si no en inexistente.

Para llegar a esta conclusión, consideremos qué pasa con la entropía si todos los bariones y la materia oscura en una esfera de radio R colapsaran en un único agujero negro. Para fijar ideas, podemos considerar a R como del orden de un millón de años luz, o sea alrededor de $10^{22} m$. Esta es aproximadamente la distancia entre nuestra galaxia, la Vía Láctea, y la galaxia Andrómeda. La Vía Láctea y Andrómeda están efectivamente cayendo una sobre la otra, por lo cual el colapso que estamos describiendo es un futuro posible (aunque improbable) para nuestro rincón del Universo.

La masa total comprendida en nuestra esfera es de alrededor de:

$$M\,tot = 10^{-26}\,kg\,\mathrm{m}^{-3} \times 10^{66}\,m^3$$
$$= 10^{40}\,kg$$
$$= 10^{10}\,M_\odot$$

donde $M_\odot \approx 10^{30} kg$ es la masa del Sol. Esta masa es del orden de la masa de nuestra galaxia, así que, en todo caso, estamos subestimando la masa del agujero negro final. El número total de bariones es aproximadamente

$$\mathrm{N}_b = \frac{M\,tot}{m_b}$$
$$\mathrm{N}_b \approx 10^{66}$$

donde $m_b \approx 10^{-26} kg$ es la masa de un barión. El número total de fotones es

$$N\gamma = \eta\,\mathrm{N}_b$$
$$N\gamma \approx 10^{75}$$

y la entropía del estado actual es $S_{hoy} \approx k_B N_\gamma$. Usando la fórmula (ecuación 5.2.6)para la entropía S_{final}del estado colapsado, encontramos

$$\frac{S_{final}}{S_{hoy}} = 10^{20} \qquad (5.3.2)$$

De manera que vemos que la entropía en nuestro sector del Universo todavía podría crecer hasta en veinte órdenes de magnitud y aún no alcanzar un máximo insuperable.

5.3.2. Un origen cosmológico para la Segunda Ley

El hecho de que la entropía del Universo sea tanto más baja de lo que podría ser, ha llevado a algunos especialistas a proponer que la Segunda Ley tiene un origen cosmológico.

Bajo esta interpretación, la Segunda Ley no sería una ley fundamental de la Naturaleza (como lo serían las ecuaciones de Maxwell para los fenómenos electromagnéticos o las de Einstein para los gravitatorios) sino, solamente, un reflejo del hecho de que, como la entropía del Universo es extremadamente baja, es más fácil aumentarla que bajarla más todavía.

La primera vez que este autor oyó hablar de la interpretación cosmológica de la Segunda Ley, su primer reacción fue que ésta era insostenible: ¿qué sabe la humilde taza de café sobre la mesa acerca de la entropía de la radiación cósmica de fondo? Y sin embargo la taza sabe que tiene que ceder calor al medio ambiente y enfriarse, y no a la inversa, porque así lo exige la Segunda Ley.

La Segunda Ley sería un enunciado similar al que dice que, vistos desde el Polo Sur, todos los caminos apuntan al norte

¿Qué podría tener que ver la Segunda Ley, que dice que el café caliente se enfría, con la entropía del Universo?

El caso es que cuando uno lo mira en detalle, no es difícil encontrar la relación entre la taza de café y la entropía del Universo. La taza puede enfriarse porque está más caliente que la habitación, y lo está porque alguien calentó el café. Ese alguien estaba utilizando energía solar (ya sea directamente, o envasada en combustibles de distinto tipo), o energía nuclear. En cualquier caso, se trata de fuentes de energía con baja entropía, lo que nos da espacio de maniobra para aumentar la entropía calentando café. La circunstancia afortunada de que tengamos acceso a estas fuentes de energía es consecuencia de la forma peculiar en que se formó el Sistema Solar hace unos cinco mil millones de años; y se pudo formar de esa manera porque su configuración actual tiene mucha más entropía que la nube de polvo de la cual surgió. O sea, si el Universo no fuera predominantemente un lugar de baja entropía, las tazas de café no se enfriarían (tampoco habría nadie para tomarse el café, ya que estamos).

La interpretación cosmológica de la Segunda Ley plantea una imagen grandiosa de la evolución del Universo como una cadena de procesos entrelazados, cada uno, preservando la energía total pero aumentando la entropía. En el último capítulo vamos a encontrar una concatenación similar, en pequeña escala, cuando consideremos los procesos que forman la base física de los sistemas vivos.

• Propuesta de Actividades

• A partir de la tabla de las bandas del espectro electromagnético que se muestra en el texto, buscar aplicaciones tecnológicas y fenómenos naturales en que cada banda juegue un rol especial.

Referencias: Buch; Riachi y Freites; Fernández Nielo.

Capítulo

6

Entropía, información y caos

Hasta ahora nos hemos mantenido en el nivel de la perspectiva macroscópica, en el que un sistema físico es descripto mediante unas pocas magnitudes directamente observables. En otras palabras, tratamos al sistema como una caja negra y consideramos solamente las pocas variables que caracterizan a la caja (como su masa o su volumen) y a la manera en que la caja interactúa con el medio ambiente (como la presión y la temperatura). Ahora vamos a abrir la caja negra.

Al abrirla vamos a encontrar que la realidad física se nos presenta como una jerarquía de estructuras: casi todos los objetos que nos rodean están hechos de moléculas, que están hechas de átomos, que tienen un núcleo y una o varias capas electrónicas, etc. (en realidad, no sabemos dónde termina esta enumeración; de hecho, ni siquiera sabemos *si* termina). Y acá aparece una asimetría. Tomemos dos niveles de descripción consecutivos, por ejemplo, el aire de la cámara de combustión y las moléculas que lo componen. En principio, podemos calcular el estado del aire (es decir, volumen, presión y temperatura) a partir del estado de las moléculas, pero no a la inversa: hay muchos estados moleculares distintos que resultan en las mismas propiedades globales del gas.

La interpretación de Boltzmann de la Segunda Ley es precisamente que la entropía mide lo que *no* sabemos sobre el sistema, es decir, lo que nos faltaría saber, además de presión, volumen y temperatura, para determinar el estado de cada molécula. De esta manera, el concepto de entropía aparece vinculado al concepto de información: cuando adquirimos información suplementaria, achicamos la brecha entre lo que sabemos y lo que necesitamos saber, y la entropía disminuye. A la inversa, el aumento de la entropía está asociado con la pérdida de información sobre el sistema.

Por ejemplo, en el caso de la expansión en vacío del gas ideal, antes de la expansión sabemos que el gas está confinado a la mitad izquierda de la cámara. Cuando permitimos que el gas ocupe toda la cámara, nuestro conocimiento del estado del sistema se vuelve menos preciso, y de ahí que la entropía aumente.

Pero, ¿realmente aumenta la entropía? Volvamos a mirar a la nena en su hamaca. En principio, el estado de la nena está determinado por su posición y su velocidad. Si yo los conozco en cualquier instante dado, puedo calcular

el estado en cualquier instante futuro.

Por lo tanto, el mero paso del tiempo no implica pérdida de conocimiento, y la entropía, al menos para un sistema aislado, debería permanecer estrictamente constante.

Este argumento es convincente en principio, pero el hecho es que no funciona en la realidad. Nunca vamos a determinar la posición y la velocidad de la nena con precisión matemática (ni siquiera si adoptamos la simplificación de olvidarnos de la incerteza de origen cuántico). Cualquier error inicial se va a propagar y acentuar en el tiempo y, eventualmente, nuestra ignorancia del estado va a ser total. En un sistema sencillo, como la nena en su hamaca, llegar a la máxima ignorancia puede llevar mucho tiempo. En un sistema complejo, como el clima, puede llevar un plazo breve y prácticamente insensible a la precisión de la determinación inicial: no importa con qué precisión conozcamos el tiempo hoy, es prácticamente imposible pronosticar el tiempo de acá a un mes. Pero, eventualmente, vamos a llegar a estar completamente confundidos, lo cual es nuestra única certeza.

6.1. El modelo atómico de la materia

En el resto de este capítulo vamos a desmenuzar las muchas cosas que hemos dicho en los párrafos anteriores, empezando por la afirmación de que el mundo físico está conformado por diversas capas de estructura.

Generalmente, se atribuye la hipótesis de que la materia está compuesta por unidades elementales indivisibles (los átomos), a los pensadores griegos Demócrito y Leucipo, quienes estuvieron activos alrededor de los años 500-430 antes de Cristo. Nuestra información directa acerca de las teorías de estos filósofos es fragmentaria, pero por suerte la doctrina atomista clásica es descripta en detalle en un magnífico manual de física en verso, el Sobre la naturaleza de las cosas *de Lucrecio, escrito alrededor de 50 años antes de Cristo.*

Se cree que los pensadores clásicos llegaron a la hipótesis atómica por dos caminos. Por un lado, la evidencia de que la materia podría estar compuesta por átomos, estaría dada por sustancias (como la arena o los granos de cereal) cuyos componentes son tangibles pero en grandes cantidades se comportan casi como un líquido. También podemos contar con los residuos sólidos que deja la evaporación de líquidos y la percepción de partículas de polvo flotando en el aire por dispersión de la luz, cuando un haz de luz penetra en una habitación oscura. Por otro lado, la matemática griega tenía dificultades notorias con el concepto de infinito (la noción de infinito recién se formuló con una claridad suficiente para su empleo en matemáticas a fines del siglo XIX), y la idea de una materia continua infinitamente divisible los llevaba a diversas paradojas. Por lo tanto, la idea de que la divisibilidad de la materia tenía un límite, porque una vez llegados al nivel atómico no se podía dividir más, aparecía como una necesidad de una formulación intelectualmente satisfactoria de la física. Como sea, los atomistas clásicos no pudieron reconstruir satisfactoriamente las propiedades de la materia sensible a partir de las de los átomos y sus movimientos (aunque haber postulado que tal reconstrucción era posible fue en sí una intuición genial, anticipando en 24 siglos a Maxwell y Boltzmann) y la doctrina atomista quedó como una especulación entre varias hasta el desarrollo de la química moderna en el siglo XVIII.

Cuando los químicos modernos empezaron a trabajar sistemáticamente con gases, encontraron que, a igual presión y temperatura, los volúmenes de los gases que participaban en una reacción estaban siempre en proporciones numéricas simples unos con otros: un volumen de oxígeno reacciona con dos volúmenes de hidrógeno y da agua, un volumen de carbono reacciona con un volumen de oxígeno y da monóxido de carbono, o con dos volúmenes de oxígeno y da dióxido de carbono, pero jamás con un volumen y medio de oxígeno. Era natural llegar a la conclusión de que los gases estaban constituidos por partículas, que eran estas partículas las que participaban en las reacciones químicas y que, a igual presión y temperatura igual volumen, significaba igual número de partículas (este es uno de los hechos experimentales incorporados en la ecuación de estado del gas ideal). Estas partículas no eran todavía los átomos de los griegos, porque eran divisibles: en las reacciones químicas estas partículas se quebraban en fragmentos todavía menores que, a su vez, se reorganizaban formando nuevas partículas. Por eso se les dio otro nombre (*moléculas*) reservando el nombre de átomos o e*lementos* para aquellos componentes que los químicos de los siglos XVIII y XIX no tenían la menor idea de cómo dividir todavía más.

Este concepto químico de molécula es la idea con la que trabajaron Maxwell y Boltzmann.

Es importante tener en cuenta que, en el momento en que estos (y los otros fundadores de la termodinámica) publicaron sus trabajos, no había evidencia directa de la existencia de moléculas; básicamente, las moléculas eran sólo un lenguaje cómodo para describir las reacciones químicas. De hecho, hasta casi entrados en el siglo XX, encontramos escépticos acerca de que las moléculas y los átomos existieran realmente, lo cual, de hecho, complicó la aceptación de los trabajos de Maxwell, Boltzmann y sus seguidores.

Sin embargo, la evidencia descubierta por los químicos comenzó a delinear con bastante precisión las propiedades que estas moléculas tendrían si existieran. Por ejemplo, si la molécula de hidrógeno está compuesta por dos átomos de hidrógeno, y 22,4 litros de hidrógeno a presión y temperatura ambiente pesan casi exactamente 2 gramos, entonces, podemos atribuir al átomo de hidrógeno un peso molecular de $1/N_A$gramos, donde N_A(el *número de Avogadro*) es el número de moléculas para ese volumen, presión y temperatura, que es el mismo para todos los gases (el valor preciso del número de Avogadro, $6{,}023x10^{23}$, recién fue determinado por Einstein en 1905).

Pesando volúmenes iguales de los distintos elementos, sabiendo que el número de partículas es el mismo para todos, es posible determinar el peso de cada tipo de átomo, y, ¡oh sorpresa!, resulta que los pesos de todos los elementos son (casi exactamente) múltiplos enteros del peso del átomo de hidrógeno. De esa manera es posible identificar cada elemento por su *peso atómico*, que es el múltiplo en cuestión: 12 para el carbono, 14 para el nitrógeno, 16 para el oxígeno, etc. (nótese que van de dos en dos: esta evidencia es significativa, como veremos más adelante).

Cuando los químicos empezaron a ordenar los elementos según su peso atómico, vieron que las propiedades químicas se repetían con una cierta

periodicidad. El hidrógeno, peso atómico 1 por definición, tiene propiedades similares a las del litio (peso atómico 7), el sodio (23) y el rubidio (85). Eso llevó al desarrollo de varias *tablas periódicas* en que elementos de propiedades similares aparecían asociados; la más exitosa de éstas fue la propuesta por Mendeleiev De hecho, para encolumnar elementos con propiedades químicas similares utilizando sólo aquellos que eran conocidos en la época de Mendeleiev, es necesario dejar casilleros vacíos. Eso motivó a los químicos a buscar los elementos faltantes, utilizando como guía la semejanza con los elementos que ocupaban la misma columna. Esta búsqueda culminó con el descubrimiento de varios elementos (ver fig. 6.1), hasta que todos los casilleros fueran ocupados, y condujo a la aceptación universal de la clasificación de los elementos de Mendeleiev.

Ueber die Beziehungen der Eigenschaften zu den Atomgewichten der Elemente. Von D. Mendelejeff. — Ordnet man Elemente nach zunehmenden Atomgewichten in verticale Reihen so, dass die Horizontalreihen analoge Elemente enthalten, wieder nach zunehmendem Atomgewicht geordnet, so erhält man folgende Zusammenstellung, aus der sich einige allgemeinere Folgerungen ableiten lassen.

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
			Ni — Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

1 Die nach der Grösse des Atomgewichts geordneten Elemente zeigen eine stufenweise Abänderung in den Eigenschaften.

2 Chemisch-analoge Elemente haben entweder übereinstimmende Atomgewichte (Pt, Ir, Os), oder letztere nehmen gleichviel zu (K, Rb, Cs).

3 Das Anordnen nach den Atomgewichten entspricht der *Werthigkeit* der Elemente und bis zu einem gewissen Grade der Verschiedenheit im chemischen Verhalten, z. B. Li, Be, B, C, N, O, F.

4 Die in der Natur verbreitetsten Elemente haben *kleine* Atomgewichte

Figura 6.1: *La Tabla Periódica de Mendeleiev, tomada de la publicación original de D. Mendeleiev, Zeitschrift für Chemie 12, 405-406 (1869) (ver www.rsc.org/education/teachers/learnnet/periodictable/pre16/develop/mendeleev.htm).*

Una característica notable de la tabla de Mendeleiev es que no hay una relación sencilla entre el peso atómico de un elemento y su lugar en la tabla. Eso lleva al concepto de *número atómico*, que es simplemente el lugar que ocupa un elemento cuando la tabla se lee de izquierda a derecha y de arriba abajo. Así, el hidrógeno tiene número atómico 1 y peso atómico 1; el helio tiene 2 y 4, respectivamente, el carbono 6 y 12, etc.

La teoría atómica de la materia se vio definitivamente consolidada en el período que va desde 1870 a 1915 por una serie de descubrimientos experimentales concurrentes, tales como los rayos X, la radioactividad natural y el electrón. Finalmente, radiografiando un cristal con rayos X se pudo resolver por primera vez los átomos individuales en la materia sensible.

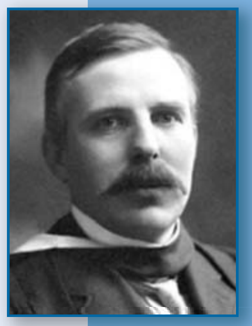
A partir de este punto, la estructura atómica de la materia puede considerarse un hecho científico.

Una consecuencia de estos desarrollos es que el número atómico resulta ser igual al número de electrones en un átomo. Como los electrones son demasiado livianos para dar cuenta de la masa del átomo que conocemos, puesto que está dada por el peso atómico del elemento, y, además, la materia es eléctricamente neutra, debe haber algo más. En la actualidad, consideramos que un átomo contiene, además de un cierto número de electrones, un número igual de partículas masivas con carga eléctrica positiva, los protones (lo cual

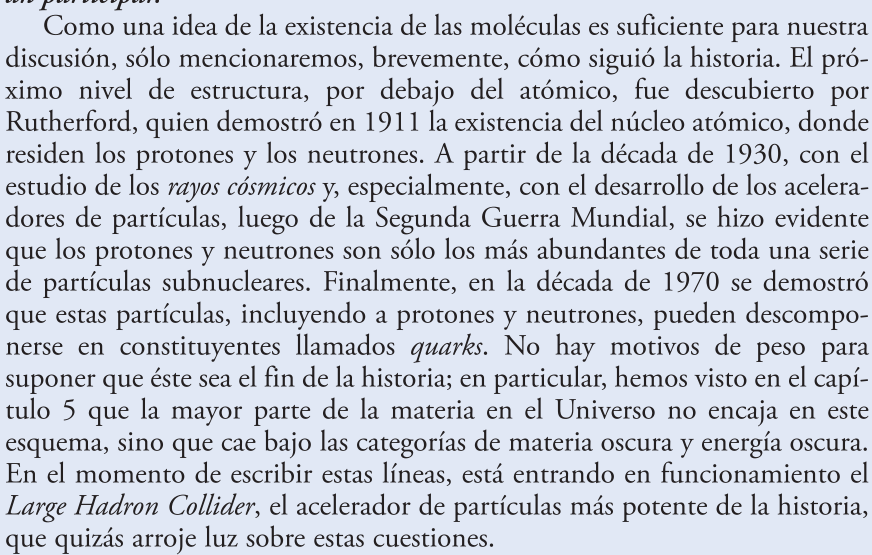
explica la neutralidad del átomo) y una cantidad adicional de partículas sin carga pero con una masa similar a la del protón, los neutrones.

El número de protones más el número de neutrones es igual al peso atómico.

Nótese que Mendeleiev pone en el mismo renglón los elementos que ahora disponemos en columnas. Nótese tambien los huecos. El hueco correspondiente al peso atómico 68 fue cubierto en 1875 por el descubrimiento del galio (peso atómico real 70); el elemento faltante con peso atómico 70 es el germanio (peso atómico 73), descubierto en 1886, y el de 45 es el escandio (descubierto en 1879). En todos estos casos, Mendeleiev no sólo predijo la existencia de nuevos elementos, sino también, sus características básicas, tales como su densidad, punto de fusión, y en qué tipo de reacción química podrían participar.



Ernest Rutherford, (1871–1937)



Como una idea de la existencia de las moléculas es suficiente para nuestra discusión, sólo mencionaremos, brevemente, cómo siguió la historia. El próximo nivel de estructura, por debajo del atómico, fue descubierto por Rutherford, quien demostró en 1911 la existencia del núcleo atómico, donde residen los protones y los neutrones. A partir de la década de 1930, con el estudio de los *rayos cósmicos* y, especialmente, con el desarrollo de los aceleradores de partículas, luego de la Segunda Guerra Mundial, se hizo evidente que los protones y neutrones son sólo los más abundantes de toda una serie de partículas subnucleares. Finalmente, en la década de 1970 se demostró que estas partículas, incluyendo a protones y neutrones, pueden descomponerse en constituyentes llamados *quarks*. No hay motivos de peso para suponer que éste sea el fin de la historia; en particular, hemos visto en el capítulo 5 que la mayor parte de la materia en el Universo no encaja en este esquema, sino que cae bajo las categorías de materia oscura y energía oscura. En el momento de escribir estas líneas, está entrando en funcionamiento el *Large Hadron Collider*, el acelerador de partículas más potente de la historia, que quizás arroje luz sobre estas cuestiones.

En resumen, una partícula es elemental si nadie sabe o dispone de los medios para romperla, en un momento dado.

Para romper una molécula hacen falta energías del orden de 10^{-21} J, que correspondan a la energía media de una molécula de un gas a temperatura ambiente (300 K). Para romper átomos, tenemos que calentar nuestro gas a unos 6.000 K, que es la temperatura en la superficie del Sol. Si queremos quebrar un núcleo, tenemos que llevarlo a temperaturas del orden de 10^{10}K, que es la temperatura en el centro del Sol. Para poner de manifiesto la estructura de un protón, necesitamos aumentar la temperatura a un factor 1.000 adicional (además, tenemos que poder concentrar esta energía en un volumen y en un lapso adecuado). Los aceleradores de partículas como el Large Hadron Collider superan dicha marca por otro factor de 1.000. Mas allá, no parece, económicamente, factible buscar reproducir esas energías en experimentos terrestres; sin embargo, fenómenos asociados con energías de ese valor y aún mayores han ocurrido en nuestro pasado cosmológico.

6.2. El modelo del gas ideal: presión, temperatura e ignorancia

La gran conclusión de la sección anterior es que no existe una teoría realmente fundamental de la materia o, al menos, si existiera no la conocemos. Por lo tanto, cuando contrastamos la perspectiva termodinámica con una presunta perspectiva microscópica, lo que estamos haciendo es comparar dos contextos de observación, uno más detallado que el otro.

El caso más sencillo, en el que podemos hacer este análisis, es el del gas ideal. En el contexto macroscópico, consideramos un gas descripto por su volumen, número de partículas, presión y temperatura. En el contexto microscópico, consideramos, al mismo gas, como compuesto de moléculas, cada una caracterizada por su masa, su posición y su velocidad. Para mantener la discusión lo más simple posible, vamos a considerar el caso en que las moléculas no posean ninguna estructura interna.

Por ejemplo, un caso en el que este análisis es aplicable es el del hidrógeno I, en el que, cada molécula, está compuesta por un único átomo de hidrógeno (a diferencia del hidrógeno II, donde cada molécula contiene dos átomos). A presión y temperatura ambiente, un volumen de 22, 4 litros contiene 6.10^{23} átomos y pesa 1 *g*, de manera que cada átomo pesa $\approx 10^{-24}$ *g*.

La distancia media entre átomos es de $(0{,}02/6.10^{23})^{1/3}$ $m \approx 10^{-8} m$. Esta distancia es grande respecto del tamaño $\approx 10^{-10}$ *m* de cada átomo, así que podemos considerar a cada átomo como puntual.

En un gas real, existen varias formas en las que los átomos pueden interactuar entre sí. Si bien, cada átomo es globalmente neutro, como las distribuciones de carga positiva (concentrada en los núcleos) y de carga negativa (llenando todo el volumen del átomo) son diferentes, hay fuerzas residuales de origen electromagnético. Si los átomos en interacción se aproximan, aún más, uno al otro, entonces, aparecen fuerzas atractivas debido a la formación de enlaces químicos y, todavía, más cerca la repulsión electroestática entre los núcleos se vuelve dominante (cargas de igual signo se repelen). A la distancia entre átomos, en un gas diluido, sin embargo, las interacciones entre átomos son débiles y, en una primera aproximación, las podemos ignorar. Nótese que, bajo esta aproximación, cada molécula se mueve con movimiento rectilíneo y uniforme, a menos que rebote contra las paredes del recipiente (no vamos a considerar la desviación provocada por el peso de cada átomo que, a las velocidades de 10^3 *km/h* típicas de las moléculas, es completamente despreciable). Vamos a considerar que los rebotes contra las paredes son completamente elásticos.

Nuestro problema consiste en calcular las propiedades macroscópicas del gas a partir de sus propiedades moleculares. Es importante observar que vamos a tener éxito, allí, donde los atomistas griegos fracasaron, no porque seamos más inteligentes, sino porque nos conformamos con menos. Nos vamos a limitar a calcular unas pocas propiedades cuantitativas, tales como la presión y la temperatura. Los atomistas querían reconstruir todas las propiedades de la sustancia, incluyendo propiedades cualitativas como el gusto, que nosotros tampoco podríamos recuperar hoy en día.

Dado que el sentido microscópico del volumen y, el número de partículas es obvio, nuestro primer desafío es encontrar el sentido microscópico de la presión.

Como hemos visto en el capítulo 1, la presión es la fuerza que el gas ejerce sobre las paredes del recipiente, por unidad de área. Una de las definiciones mecánicas de fuerza es que la fuerza es la tasa de cambio de la cantidad de movimiento. Por lo tanto, una posible manera de calcular la presión es encontrar cómo evoluciona la cantidad de movimiento del gas, cambiar el signo (porque nos interesa el cambio en la cantidad de movimiento de las paredes, no en el gas), encontrar la tasa de cambio y finalmente dividir por el área de la pared.

Consideremos, por sencillez, que el gas está confinado en una caja de lados rectangulares. Nos interesa la presión sobre la pared de la derecha. Supongamos, que el largo de la caja en la dirección horizontal es L, y el área del lado en cuestión es A, de modo que el volumen del gas es $V = AL$.

Miremos una molécula individual y, supongamos que su velocidad en la dirección horizontal es v_x(la molécula también puede estar moviéndose hacia arriba o abajo, hacia atrás o adelante, pero eso no afecta nuestro argumento). Nótese que, bajo nuestras hipótesis, $v_x$cambia de signo cuando la molécula rebota contra las paredes de la derecha y la izquierda y, luego, permanece constante hasta el próximo rebote.

Miremos entonces lo que pasa en la pared de la derecha. La molécula viene con velocidad v_x, y se va con velocidad con $-v_x$. Si la masa de la molécula es m, su cantidad de movimiento era $+mv_x$antes y $-mv_x$,después. El cambio en la cantidad de movimiento es $-2mv_x$. El movimiento en las otras direcciones no cambia, así que no contribuye a la fuerza. Entonces, el cambio en la cantidad de movimiento *de la pared* es $+2mv_x$ (ver fig. 6.2).

Ahora la molécula tiene que reco-

Figura 6.2: *(a) Una partícula con velocidad v_x en la dirección x se aproxima a una pared del recipiente. (b) Al rebotar, la velocidad vertical se mantiene, mientras que la horizontal se invierte. La transferencia de impulso a la pared es el doble del impulso original de la partícula, o sea $+2mv_x$ (c) Un rebote contra la pared superior invierte la velocidad vertical, pero no implica transferencia de impulso en la dirección horizontal.*

rrer todo el largo de la caja, rebotar contra la otra pared y volver. Eso le va a llevar un tiempo $2L/v_x$. La tasa de cambio es el cambio en cada choque dividido por el lapso entre choques de manera que, la contribución de esta molécula a la fuerza es:

$$
\begin{aligned}
f &= \frac{2mv_x}{(2L/v_x)} \\
&= \frac{mv_x^2}{L}
\end{aligned}
\qquad (6.2.1)
$$

Para obtener la presión dividimos por el área de la pared, de modo que, la contribución de esta molécula a la presión es:

$$
\begin{aligned}
p &= \frac{mv_x^2}{AL} \\
&= \frac{mv_x^2}{V}
\end{aligned}
\qquad (6.2.2)
$$

Para obtener la presión *del gas* falta sumar sobre todas las moléculas. Nótese que, en este modelo, la presión no es una fuerza continua, sino una sucesión de impulsos individuales(como gotas de lluvia sobre un techo de chapas). Sin embargo, si $L \approx 1\ m$, a temperatura ambiente tenemos típicamente 1.000 golpes por segundo *para cada molécula*, o sea unos 10^{26} golpes por segundo. De todos modos, **el modelo predice que, si pudiéramos medir la presión sobre intervalos extremadamente cortos, la veríamos fluctuar.** Esta predicción es válida y va a ser muy importante en los capítulos siguientes.

En fin, volviendo a la presión, en realidad no sabemos cómo calcular la suma sobre todas las partículas, pero lo que sí podemos hacer es colgarle un nombre. Definimos la velocidad cuadrática media $\langle v_x^2 \rangle$como el promedio de v_x^2 sobre todas las moléculas

$$
\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum v_x^2 \qquad (6.2.3)
$$

y entonces la presión total P es

$$
\begin{aligned}
P &= \frac{mN}{V} \langle v_x^2 \rangle \qquad (6.2.4) \\
P &= mn \langle v_x^2 \rangle
\end{aligned}
$$

donde n es la densidad del gas.

Acá viene un paso crucial. Hasta este momento hemos despreciado las interacciones entre moléculas, pero en la realidad las interacciones existen. En una primer aproximación, podemos pensar que cada interacción entre dos moléculas es como un choque elástico entre dos partículas de la misma masa. En un choque así, las velocidades de cada partícula cambian de dirección, pero la suma de las energías cinéticas permanece constante.

Por lo tanto, $\langle v_x^2 \rangle$no es una buena forma de caracterizar el estado del gas, porque fluctúa en el tiempo de una manera que depende de las interac-

ciones entre moléculas, que comprendemos malamente. La velocidad cuadrática media total

$$\left\langle \mathbf{v}^2 \right\rangle = \left\langle \left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \right) \right\rangle \tag{6.2.5}$$

es mejor, porque permanece constante con sólo asumir que las colisiones entre moléculas son elásticas, que es mucho menos que asumir que no las hay.

A falta de mejor información no hay motivos para suponer que las velocidades cuadráticas medias en las direcciones *x*, *y* y *z* sean distintas entre sí; como no estamos considerando la fuerza de gravedad, que distingue a la dirección vertical de las otras, las distintas direcciones en el espacio son completamente equivalentes. De manera que, apelando al *principio de máxima ignorancia* asumimos que:

$$\left\langle v_x^2 \right\rangle \approx \frac{1}{3} \left\langle \mathbf{v}^2 \right\rangle \tag{6.2.6}$$

y nuestra fórmula para la presión queda como

$$P = \frac{2}{3} n \left\langle \epsilon \right\rangle \tag{6.2.7}$$

donde ϵ (la letra griega *epsilon*) es la energía cinética de cada molécula

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 \\ &= \frac{1}{2} m \left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \right) \end{aligned} \tag{6.2.8}$$

Por otro lado, sabemos que para un gas ideal vale la ecuación de estado $P = nk_B T$. Por lo tanto, lo que hemos demostrado es una relación entre la energía cinética promedio y la temperatura absoluta

$$\left\langle \epsilon \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T \tag{6.2.9}$$

¿Qué hicimos? Lo que mostramos fue que nuestro modelo mecánico más el principio de máxima ignorancia reproducen el comportamiento termodinámico. Hay cosas, como la presión del gas dada la temperatura y la densidad, que podemos calcular de dos maneras, ya sea desde la termodinámica o desde el modelo molecular. En estos casos, los resultados son idénticos. Podemos asumir que, la concordancia se extiende a cosas que el modelo termodinámico predice pero no permite calcular.

Por ejemplo: el modelo termodinámico predice que el calor específico del gas ideal es αk_B, pero no da el valor de α. Ahora, con el modelo mecánico, podemos llenar este bache. Como nuestras moléculas sólo tienen energía cinética, la energía del gas es $E = N\langle\epsilon\rangle$; reemplazando la energía cinética media por la temperatura absoluta encontramos $E = (3/2)Nk_BT$, y por lo tanto $\alpha = 3/2$. Este es, efectivamente, el valor correcto para un gas monoatómico, como el hidrógeno I. Para obtener el valor de α para el aire, debemos tener en cuenta que las moléculas de nitrógeno y oxígeno contienen dos átomos cada una, a diferencia del modelo sin estructura interna que hemos considerado. Cuando este detalle es tenido en cuenta, se obtiene que, a temperatura ambiente $\alpha = 5/2$, que es el valor experimentalmente correcto (a temperaturas mucho más bajas, el gas deja de ser ideal, y a temperaturas más altas, α es mayor. a temperaturas mucho más altas, por supuesto, el gas nuevamente deja de ser tal y se convierte en un plasma, pero esa es otra historia).

En resumen, el valor de α es una predicción no trivial del modelo mecánico *más* el principio de máxima ignorancia, validada por el experimento.

El tema es que el principio de máxima ignorancia podría no valer. Por ejemplo, supongamos que llenamos nuestra caja abriendo durante un rato una abertura que comunica la pared de la izquierda con un recipiente mayor (figura 6.3). Este método de llenado favorece la transferencia de partículas con velocidades altas en la dirección x y, por lo tanto, durante un cierto tiempo la velocidad cuadrática media en la dirección x va a ser, estrictamente, mayor que en las direcciones y y z (ver fig. 6.3). Lo que está pasando es que en este caso poseemos información adicional sobre el estado del gas: sabemos cómo se llenó la caja.

Con el paso del tiempo el sistema se olvida de su propio pasado. Las moléculas que venían moviéndose en la dirección x son desviadas hacia otras direcciones por choques con otras moléculas (y con imperfecciones en las paredes), y luego de un cierto tiempo el dato inicial de que la dirección x era privilegiada se vuelve irrelevante.

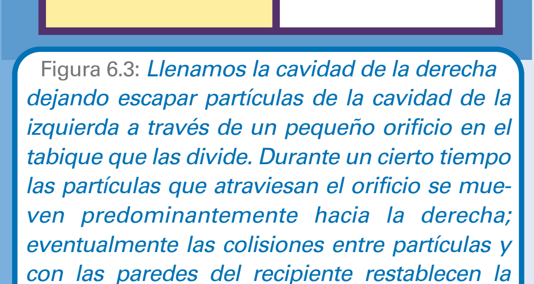


Figura 6.3: *Llenamos la cavidad de la derecha dejando escapar partículas de la cavidad de la izquierda a través de un pequeño orificio en el tabique que las divide. Durante un cierto tiempo las partículas que atraviesan el orificio se mueven predominantemente hacia la derecha; eventualmente las colisiones entre partículas y con las paredes del recipiente restablecen la equivalencia de las tres direcciones.*

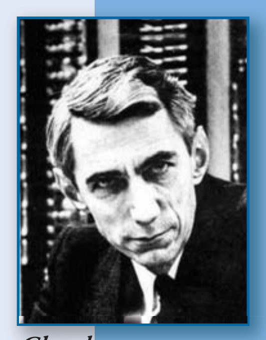
En términos abstractos, podemos decir que un sistema es completamente regular si jamás olvida su historia (como la hamaca realizando eternamente un movimiento armónico simple), y completamente caótico si la información sobre el estado se pierde instantáneamente. Los sistemas físicos reales están en algún lugar intermedio, pero el hecho empírico es que todos son más o menos caóticos: aún sistemas de pocas partículas tienden a volverse caóticos tan pronto uno considera interacciones mínimamente realistas, con los sistemas planetarios como única excepción importante (aun cuando incluso el Sistema Solar es probablemente caótico si uno considera lapsos de miles de millones de años). Este dato adicional acerca del comportamiento de sistemas reales, es lo que nos permite *reconciliar* a la Segunda Ley con los modelos microscópicos.

Lo cual nos recuerda que hace mucho que no hablamos de la entropía, que después de todo es el tema del libro.

6.3. Entropía y número de estados

En la sección anterior mostramos que el comportamiento termodinámico se obtiene cuando nuestra ignorancia acerca del estado microscópico del sistema es máxima, es decir, cuando todas las alternativas consistentes con los valores conocidos de volumen, número de partículas y temperatura nos resultan equivalentes. En la primera parte del libro, habíamos visto que el comportamiento termodinámico ocurre cuando el sistema llega al equilibrio, es decir, cuando la entropía es máxima. Esto sugiere que podría haber una relación entre los conceptos de entropía e información.

Para establecer esta conexión, vamos a proceder en dos etapas. En esta sección, siguiendo a Boltzmann, vamos a mostrar que la entropía del gas ideal es una medida del número de estados accesibles al sistema, una vez dados el volumen, el número de partículas y la energía total. En la próxima, siguiendo a Shannon, vamos a vincular este número de estados con el concepto de información.



Claude Elwood Shannon
(1916-2001)

Empecemos considerando un gas un poco particular, compuesto por una única molécula.

En principio, un estado de la molécula queda definido por su posición en el espacio y por su velocidad. La posición puede estar en cualquier lugar dentro del volumen V; la velocidad está limitada por la condición de que la energía cinética debe valer $(3/2)k_BT$. Las velocidades posibles por lo tanto están en la superficie de una esfera de radio $(3k_BT/m)^{1/2}$. La superficie de una esfera de dos dimensiones en un espacio de tres tiene volumen nulo, porque no tiene espesor. Para evitar este problema, vamos a considerar el volumen del interior de la esfera, que es $4\sqrt{3}\pi(k_BT/m)^{3/2}$ (vamos a ver en seguida que incluir el interior de la esfera no hace diferencia en casos reales). Combinando estos resultados, vemos que el conjunto de estados posibles tiene una medida de $4\sqrt{3}\pi V(k_BT/m)^{3/2}$.

Es razonable pensar que el número de estados es proporcional a esta medida. De hecho, sabemos por el Principio de Heisenberg que, los estados admisibles deben tener una cierta ambigüedad en posición y velocidad, tal que $\Delta x\Delta(mv_x) \approx h$, y lo mismo para las otras componentes. De esta manera, vemos que cada estado compatible con el Principio de Heisenberg ocupa un volumen $(h/m)^3$ en el espacio de posiciones y velocidades. Finalmente, el número de estados accesibles al sistema es

$$N_{estados} = \frac{4\sqrt{3}\pi m^{3/2}}{h^3} V(k_BT)^{3/2} \qquad (6.3.1)$$

La entropía del gas ideal está dada por la fórmula 4.3.13 del capítulo 4. Especializando al caso de un gas monoatómico ($\alpha = 3/2$) compuesto por una única molécula ($n = V^{-1}$) obtenemos

$$S = constante + k_B \ln[N_{estados}] \qquad (6.3.2)$$

Veamos ahora el caso de un gas compuesto por **N** moléculas. El conjunto de posiciones posibles ocupa un volumen $V^{\mathbf{N}}$. Si consideramos las tres

componentes de la velocidad de cada molécula como las componentes de un único vector de 3**N** dimensiones, vemos que este vector vive en una esfera de 3**N**–1 dimensiones de radio $R = (3\mathbf{N}k_B T/m)^{1/2}$, que rodea un volumen (cuando **N** es par)

$$\frac{\pi^{3\mathbf{N}/2}}{\left(\frac{3\mathbf{N}}{2}\right)!}(3\mathbf{N}k_B T/m)^{3\mathbf{N}/2} \qquad (6.3.3)$$

Cuando **N** es grande, vale la aproximación de Stirling (ver fig. 6.4)

$$(\mathbf{N})! \approx \mathbf{N}^{\mathbf{N}} e^{-\mathbf{N}} \qquad (6.3.4)$$

El número de estados se obtiene dividiendo por $h^{3\mathbf{N}}$. Ahora podemos ver porqué, incluir todo el volumen de la esfera en el cálculo de estados, no introduce error. Si la esfera posee radio R, la fracción de estados comprendidos en una esfera de radio $R(1-\delta)$ es

$$(1-\delta)^{3\mathbf{N}} \approx e^{-3\mathbf{N}\delta} \qquad (6.3.5)$$

Se ve que la inmensa mayoría de los estados están efectivamente pegados a la superficie de la esfera.

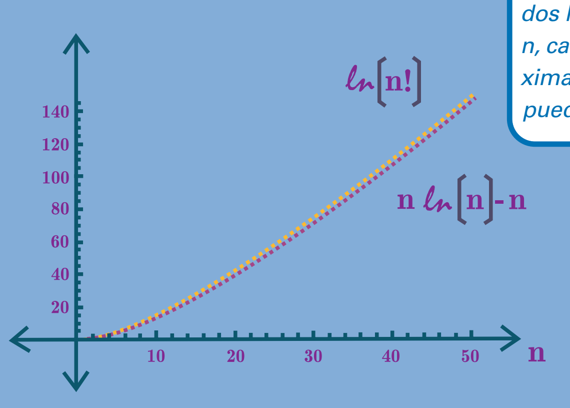


Figura 6.4: *La aproximación de Stirling. Las dos líneas representan el logaritmo del factorial de n, calculado exactamente, y su valor según la aproximación ecuación 6.3.4 para n entre 0 y 50. Como puede verse, son prácticamente indistinguibles*

Sin embargo, en este caso el logaritmo del número de estados no reproduce el valor de la entropía dado por la ec. 4.3.13. Esto sucede porque aparece ln V^{-1} donde debería decir ln n. Esta es una dificultad famosa, conocida como *paradoja de Gibbs*. Su resolución está en reconocer que, cuando asignamos distintas velocidades a las distintas moléculas, sólo nos interesa saber cuáles son los valores de la velocidad asignados. En cambio, saber qué molécula recibe cada valor de la velocidad es irrelevante. No nos importa saber si la molécula A recibe la velocidad v_A y la B la velocidad v_B o viceversa, sólo necesitamos saber *cuántas* moléculas reciben la velocidad v_A y cuántas la velocidad v_B. Decimos que las moléculas son *indistinguibles*: podemos contar las moléculas que cumplen ciertas condiciones, pero no podemos saber cuáles son.

Lo que esto quiere decir respecto al número de estados es que, por cada estado de los que hemos contado, hay otros (**N**! – 1) estados que se obtienen del primero, simplemente, intercambiando las moléculas entre sí. Todos estos, físicamente, representan *el mismo estado*. Por lo tanto, para obtener el número de estados físicos, debemos dividir el número obtenido previamente

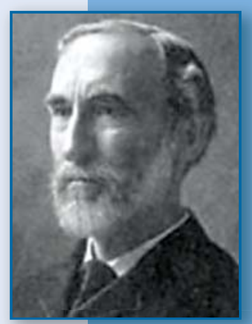
por (**N**)!. Como además vale la fórmula de Stirling 6.3.4, incluir este factor resuelve la discrepancia entre el logaritmo del número de estados y la entropía. De esta forma obtenemos la famosa fórmula de Boltzmann

$$S = k_B \ln N_{estados} \tag{6.3.6}$$

De hecho, la indistinguibilidad de las moléculas no es sino otra forma de ignorancia, en este caso impuesta sobre nosotros por la mecánica cuántica.

Boltzmann interpretaba el número de estados microscópicos consistentes con los datos macroscópicos observables como una medida del *desorden* en el sistema. Por ejemplo, si repitiéramos nuestro ejercicio para un cristal, donde los átomos están necesariamente a distancias fijas entre sí, el número de posiciones posibles no sería proporcional a $V^{\mathbf{N}}$, sino sólo a V (una vez fijado un átomo, las posiciones de todos los demás quedan determinadas). Por lo tanto, la entropía del estado sólido es menor que la del estado gaseoso por una cantidad de alrededor de $\mathbf{N}\ln V$. En un caso así, Boltzmann decía que el gas está *más desordenado* que el sólido.

En la actualidad, preferimos hablar de *información* más que de desorden. Pero para que quede clara la diferencia, primero tenemos que decir de qué hablamos cuando hablamos de información. Este es el tema de la próxima (y última) sección.



John Williard Gibbs (1839 - 1903)

6.4. Entropía e información

Consideremos este caso: Ana y Bruno juegan un juego. Ana escribe algo en un papel, y Bruno tiene que adivinarlo. Para ayudarse, Bruno le puede hacer preguntas a Ana, pero Ana sólo le responde por *sí* o por *no*. Shannon define la *información* contenida en el papel como el número óptimo de preguntas que Bruno necesita hacer para asegurarse de descubrir el mensaje de Ana.

En una vasta gama de problemas, la estrategia óptima es la que se conoce como la *cacería del león*: para cazar al león en un territorio desconocido, uno va dividiendo el territorio en parcelas cada vez más chicas y descartando aquéllas donde no está el león, hasta que el león queda atrapado. Por ejemplo, si Ana escribe un número entre 1 y 16, Bruno empieza preguntando si el número es mayor que 8. Si la respuesta es *no*, si es mayor que 4, y así siguiendo.

De esta manera, Bruno está seguro en obtener la respuesta con cuatro preguntas. Por supuesto, este análisis presupone que Bruno no tiene idea de qué puede haber escrito Ana. Por ejemplo, si Bruno supiera que Ana tiene una pasión mística por el número 3, probablemente preguntaría directamente si el número es 3 y ganaría con una sola pregunta.

Nótese que precisamente $2^4 = 16$, de modo que el número óptimo de preguntas es el logaritmo (en base dos) del número de alternativas ($4 = \log_2 16$). En general, si un experimento tiene N resultados posibles, todas equivalentes entre sí (nuestra expectativa de obtener un resultado dado es la misma para todos los resultados posibles), la información asociada

con el experimento es

$$I = \ln N$$
$$I = (\ln 2)\log_2 N \qquad (6.4.1)$$

En particular, la información asociada con tirar una moneda (ideal) es ln 2 ≈ 0, 69. Este es el proverbial *bit*. Decimos que $\log_2$N es la información I *expresada en bits*.

Para volver a nuestro problema, identificamos a Ana con el sistema físico, y al mensaje que queremos descifrar con el estado microscópico. Bajo condiciones de máxima ignorancia, nuestra expectativa de encontrar un estado microscópico cualquiera es la misma para todos los estados, y la fórmula de Boltzmann se convierte en

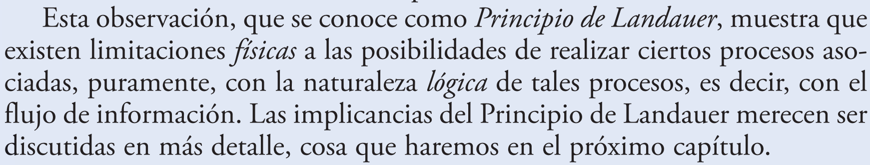
$$S = k_B I \qquad (6.4.2)$$

Podría parecer que, simplemente, estamos cambiando el nombre de las cosas, pero si nos tomamos en serio la identidad de entropía e información, tenemos que aceptar una conclusión sorprendente.

Yo estoy escribiendo este texto en una computadora. La computadora tiene mucha capacidad de memoria (unos cien gigabytes, cada byte contando por ocho bits, o sea 8.10^{11} bits).

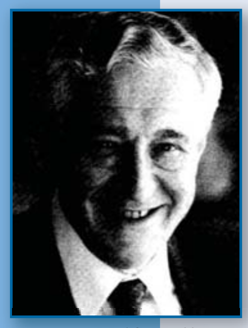
Cuando cada lugar en la memoria está siendo usado, puede contener un cero o un uno, y por lo tanto posee una información de 1 bit. Si esa memoria se borra, la información se pierde.

En términos termodinámicos, por lo tanto, cada vez que se borra una memoria la *entropía* de la computadora *disminuye* en 10^{-23} $J\,K^{-1} \approx k_B$. Pero esto no podría ocurrir si la computadora fuese un sistema aislado (por supuesto que no lo es, sino no haría falta enchufarla). La disminución de entropía en la computadora es compensada por el aumento de la entropía en el medio ambiente. Para aumentar la entropía del medio ambiente, debe fluir calor desde la computadora. La cantidad de calor mínima necesaria depende de la temperatura del medio ambiente. Si el medio está a 300 *K*, cada vez que borro una memoria debo disipar por lo menos ≈ 3.10^{-21} *J*. Este número es pequeño. Aún teniendo en cuenta que representa la disipación *por operación*, que además hay que multiplicar por el número de operaciones, está muy por debajo del consumo real de una computadora moderna que lleve a cabo, digamos, 10^{15} operaciones por segundo. Lo realmente importante de este número es que es completamente independiente de cómo está implementada la computadora: ya sea una supercomputadora o un quipu, cada vez que borro una memoria disipo energía. De esa forma, representa un límite fundamental a la eficiencia de una computadora.



Esta observación, que se conoce como *Principio de Landauer*, muestra que existen limitaciones *físicas* a las posibilidades de realizar ciertos procesos asociadas, puramente, con la naturaleza *lógica* de tales procesos, es decir, con el flujo de información. Las implicancias del Principio de Landauer merecen ser discutidas en más detalle, cosa que haremos en el próximo capítulo.

Pero antes, tenemos una cita con Mandinga.



Rolf William Landauer
(1927–1999)

• Propuesta de Actividades

• Modelo atómico de la materia: buscar una versión moderna de la Tabla periódica de los elementos y compararla con la versión original. ¿Qué tipo de información contiene la tabla? Relacionar con el modelo atómico de Bohr y el Principio de Pauli.

Referencia: Riachi y Freites

Capítulo

7

El Demonio de Maxwell

En el capítulo anterior introdujimos la distinción entre la descripción macroscópica de un sistema (en términos de unas pocas variables globales, como E, V, $\mathbf{N}$, etc.) y la descripción microscópica, por ejemplo, a nivel molecular. Notamos que, en general, hay muchos estados microscópicos compatibles con una descripción macroscópica dada. De hecho, la entropía nos dice cuántos son tales estados.

Cuando observamos un estado microscópico se desvanece la regularidad que caracteriza al estado macroscópico, que puede describirse en términos de una única temperatura, presión y densidad en toda la extensión del sistema. Por ejemplo, mientras que la temperatura determina la energía media de una molécula, prácticamente, ninguna molécula posee exactamente tal energía. Cabe entonces la pregunta de cuán grande podemos esperar que sea el apartamiento respecto del valor medio de una molécula típica. Como veremos, el concepto de entropía permite dar una respuesta cuantitativa a esta pregunta.

Más generalmente, podemos preguntarnos, no sólo, por las propiedades del sistema en un momento dado, sino también por las transformaciones que este sistema sufre en el transcurso del tiempo. Cuando consideramos esta pregunta, vemos que la desigualdad de Clausius es en realidad sólo un corolario de una ley más general, que se conoce como *Teorema de Crooks*. Lo notable de esta ley es que no sólo admite que la desigualdad de Clausius puede ser violada en procesos espontáneos en el marco de un sistema en equilibrio termodinámico, sino que de hecho predice la frecuencia con la que ocurren tales violaciones. Por supuesto, esta frecuencia es infinitesimal para cualquier sistema macroscópico, pero se vuelve significativa para un sistema compuesto por una única macromolécula.

Maxwell fue el primero en enfatizar la ocurrencia de violaciones espontáneas de la Segunda Ley. Maxwell incluso conjeturó que un ser sensible al estado de moléculas individuales podría explotar estas fluctuaciones para eludir las limitaciones del enunciado de Clausius. La tradición ha bautizado a este ser como el *Demonio de Maxwell*. En realidad, una traducción más afortunada del término inglés original sería el *Genio de Maxwell*, con la palabra genio utilizada en el sentido en que uno habla del *genio de la lámpara* de Aladino.

Hoy en día, la manipulación de moléculas individuales, que para Maxwell

era un ejercicio de la imaginación rayano en la parodia, es una realidad de laboratorio. De hecho, las técnicas de refrigeración usuales para lograr la *condensación de Bose-Einstein* incluyen el empleo del método del *enfriamiento láser*, que consisten en hacer exactamente lo que Maxwell le pedía a su Demonio: distinguir los átomos rápidos de los lentos, y extraer la energía de los primeros sin perturbar a los segundos.

Y sin embargo, seguimos escribiendo libros sobre la Segunda Ley, porque pese a toda la destreza del Demonio, ésta sigue en pie. Existe un escollo que, ni siquiera el Demonio de Maxwell puede superar, que impide contradecir el enunciado de Clausius, aún aceptando las premisas del análisis de Maxwell. Este escollo se relaciona con el *Principio de Landauer*, que ya hemos encontrado en el capítulo anterior.

En este capítulo vamos a repasar estas cuestiones. Empezaremos con una fórmula célebre, usualmente adjudicada a Einstein, que determina la probabilidad relativa de los estados de un sistema a partir de su entropía. Como ejemplo de aplicación de esta *fórmula de Einstein v*amos a deducir las probabilidades de los estados de un sistema en contacto con un medio ambiente. Conocer estas probabilidades, a su vez, es fundamental para el estudio de la condición de equilibrio de una reacción química. Este último resultado, además de su interés propio como primer paso de todas las aplicaciones de la termodinámica a la química, nos va a resultar útil en el próximo capítulo.

A continuación vamos a discutir el Teorema de Crooks que, en realidad, es sólo uno entre una serie de resultados estrechamente emparentados. Vamos a discutir la relevancia de este resultado para la interpretación de la Segunda Ley, y a describir brevemente los esfuerzos para verificar esta identidad en el laboratorio.

Finalmente vamos a presentar al Demonio de Maxwell, tomando como ejemplo de realización de un demonio a las técnicas de enfriamiento láser para la producción de condensados de Bose-Einstein, y mostraremos porqué, a pesar de sus prestaciones casi de ciencia ficción, el Demonio todavía no puede eludir las restricciones impuestas por la Segunda Ley.

7.1. Einstein y la entropía

Todo indica que Einstein fue el primero en darse cuenta que la fórmula de Boltzmann (ecuación 6.3.6) podía leerse de una manera distinta y, de hecho, revolucionaria. Supongamos que tenemos un sistema con una cierta propiedad A que caracteriza su estado macroscópico.

Boltzmann nos ha convencido de que existen $N(A)$, estados microscópicos compatibles con la propiedad A, y que la entropía $S(A)$ es esencialmente el logaritmo de ese número.

Ahora nos preguntamos por la probabilidad de que nuestro sistema manifieste, además de la propiedad A, una segunda propiedad B. En teoría de probabilidades, esta probabilidad se denomina la *probabilidad condicional* de B dado A, o más coloquialmente, la probabilidad de B dado A, y se escribe

$P(B/A)$. Es la probabilidad de que se dé la propiedad B, sabiendo que se manifiesta la propiedad A .

¿cuál es la probabilidad de que Argentina le gane a Brasil, sabiendo que juega Messi?

La definición formal de probabilidad condicional es

$$P(B/A) = \frac{P(A,B)}{P(A)} \tag{7.1.1}$$

El numerador en la ecuación (7.1.1) es la probabilidad de que A y B se manifiesten simultáneamente (o sea de que Argentina le gane a Brasil con Messi en el equipo), el denominador es la probabilidad de que se manifieste A independientemente de B (o sea, que Messi esté en el equipo en un partido contra Brasil, independientemente del resultado).

El problema es evaluar estas probabilidades y, una posibilidad es invocar el principio de máxima ignorancia. Para contestar nuestra pregunta, simplemente contamos la cantidad de veces que Messi jugó con la selección contra Brasil ($N(A)$), y la cantidad de veces en que, además, ganamos ($N(A,B)$). La afirmación es que la probabilidad que estamos buscando es simplemente el cociente entre estos números.

$$\begin{aligned} P(B/A) &= \frac{P(A,B)}{P(A)} \\ &= \frac{N(A,B)}{N(A)} \end{aligned} \tag{7.1.2}$$

Nótese que, a propósito, hemos elegido un ejemplo en el que el principio de máxima ignorancia es en sí mismo bastante discutible: uno igualmente podría argumentar que el único partido que importa es el último, o buscar partidos en los que Messi estaba en un estado físico comparable al actual. En todo caso, lo que uno está haciendo es agregar información adicional a las dos observaciones *macroscópicas* de si jugó Messi o no y cuál fue el resultado.

En el tipo de problemas que nos interesa, el número de estados que estamos buscando se relaciona con la entropía del estado macroscópico caracterizado por las propiedades A y B por una fórmula del tipo de ecuación (6.3.6), de manera que podemos escribir

$$\begin{aligned} P(B/A) &= \frac{N(A,B)}{N(A)} \\ &= \mathrm{e}^{[S(A,B) - S(A)]/k_B} \end{aligned} \tag{7.1.3}$$

Lo importante en la lectura que hace Einstein de la fórmula de Boltzmann ecuación(6.3.6) se manifiesta cuando leemos *físicamente e*sta fórmula, es decir, en términos de qué tipo de información aportamos, y qué información podemos extraer de la matemática. Normalmente uno tiende a creer que el flujo de información es de abajo hacia arriba: si uno conoce el estado del sistema a nivel microscópico, puede decir cosas acerca de su comportamiento macroscópico, simplemente descartando la información irrelevante.

Lo que Einstein está diciendo es que las cosas también pueden ser al revés. En la fórmula (7.1.3) la información que uno está aportando es puramente macroscópica: la entropía asociada con los estados (*A*,*B*) y *A*, que en principio se puede medir. La información que uno extrae, en cambio, es de naturaleza microscópica: cuántos microestados hay compatibles con nuestras observaciones macroscópicas.

En otras palabras, Einstein está mostrando que uno puede utilizar la entropía como si fuera un microscopio, develando la estructura interna de un sistema a partir de unas pocas observaciones puramente macroscópicas

El uso típico de la fórmula de Einstein es el siguiente: supongamos que tenemos un sistema en equilibrio, por ejemplo un gas, caracterizado por sus variables extensivas E_U, V_U y $\mathbf{N}_U$. La U es por *universo*, ya que todas nuestras observaciones van a estar confinadas al interior de este sistema. Suponemos que el universo es tan grande que, en promedio, las fluctuaciones en las variables intensivas T, P, μ son despreciables.

Ahora nos concentramos en una porción de volumen V, mucho más chica que el universo.

Lo que queremos saber es cuál es la probabilidad de encontrar al gas en el volumen que hemos seleccionado en un estado microscópico α dado.

Para utilizar el esquema de Einstein, utilizamos como propiedad A que el Universo tiene variables extensivas E_U, V_U y $\mathbf{N}_U$. La entropía correspondiente S_U está dada por la fórmula (4.1.4) del capítulo 4

$$S(A) = S_U$$
$$S(A) = \frac{1}{T}\left[E_U + PV_U - \mu \mathbf{N}_U\right] \tag{7.1.4}$$

El estado (*A*,*B*) corresponde al estado en el que, además de saber los valores de las variables extensivas de todo el universo, sabemos que la parte del gas que está dentro del volumen V está exactamente en el estado α. La entropía de todo el universo en el estado (*A*,*B*) es la suma de la entropía de la parte *s* que está dentro del volumen V y la entropía del resto del universo $\bar{s}$. Ahora, la entropía dentro del volumen es cero, ya que el número de estados compatibles con α es exactamente 1, es decir, el propio α. Respecto de $\bar{s}$, lo único que sabemos es que las variables extensivas son las de todo el universo, menos la parte que quedó en el volumen V. De modo que si el estado α corresponde a una energía E_α, la energía que queda para el resto del universo es $E_U - E_\alpha$ y, análogamente, para el volumen y el número de partículas. Aplicando nuevamente la fórmula (4.1.4), encontramos

$$S(A,B) = S_\alpha + S_{\bar{s}} = S_{\bar{s}} = \frac{1}{T}\left[E_U - E_\alpha + P\left(V_U - V\right) - \mu\left(\mathbf{N}_U - \mathbf{N}_\alpha\right)\right] \tag{7.1.5}$$

Reemplazando las fórmulas (7.1.4) y (7.1.5) en la ecuación (7.1.3) encontramos la probabilidad que buscábamos

$$P_\alpha = e^{-\left[PV + E_\alpha - \mu \mathbf{N}_\alpha\right]/k_B T} \tag{7.1.6}$$

En resumen, la ec. (7.1.6) expresa las probabilidades de los distintos estados microscópicos de un sistema en equilibrio, a volumen constante y en contacto con una fuente de energía y de partículas, lo que garantiza que la temperatura y el potencial químico permanecen constantes.

Si sólo nos interesa comparar estados con un mismo número de partículas, entonces, vemos que la probabilidad depende sólo de la energía de cada microestado. En este caso particular, por lo tanto, obtenemos la llamada *Ley de Maxwell-Boltzmann*.

7.2. Energía libre y termodinámica química

Ahora vamos a aplicar lo que hemos aprendido a la cámara de combustión de un motor Otto que usa gas metano como combustible. En realidad, lo que vamos a decir es completamente general, pero va a ser útil tener esta imagen en mente para conservar el hilo del argumento.

La molécula CH_4 del gas metano está compuesta por un átomo de carbono C y cuatro de hidrógeno H. La reacción que libera la energía que mueve a nuestro motor es la combinación de una molécula de metano con dos moléculas de oxígeno O_2 (cada molécula de oxígeno contiene dos átomos), tomadas del aire. Vamos a ignorar la presencia de otros gases. El resultado de la reacción es una molécula de dióxido de carbono CO_2 y dos de agua H_2O.

Podemos pensar que la cámara de combustión está llena con un número enorme de réplicas de un sistema básico *s* compuesto por un átomo de carbono, cuatro de hidrógeno y cuatro de oxígeno (ver figura 7.1). El sistema *s* se puede encontrar en varios estados. Algunos de estos corresponden a tener metano y oxígeno; en este caso decimos que la energía vale E_1.

Los otros estados corresponden a tener dióxido de carbono y agua y tienen energía E_0. Dar el valor de la energía, y aún la composición, no determina unívocamente el estado: digamos que hay n_1 microestados con energía E_1, y n_0 con energía E_0. Por supuesto, vale que

$$n_0 = e^{S_0/k_B} \tag{7.2.1}$$

donde $S_0 = S(E_0, V, \mathbf{N})$, y análogamente $n_1 = e^{(S_1/k_B)}$. Hemos elegido a propósito un ejemplo en el que los números de partículas son los mismos en unos y otros estados, de manera que no juegan ningún papel.

Supongamos que nuestra cámara de combustión está en equilibrio. En un momento dado, la fracción N_1 de réplicas del sistema *s* en el estado 1 es proporcional a la probabilidad de un microestado con energía E_1 por el número de microestados con energía. Según hemos visto, a igual volumen y número de partículas la probabilidad de cada microestado con energía E va como e^{-E/k_BT}, y por lo tanto

$$N_{1eq} = C\ e^{-[E_1 - TS_1]/k_BT\}} \tag{7.2.2}$$

y una fórmula idéntica para los estados 0.

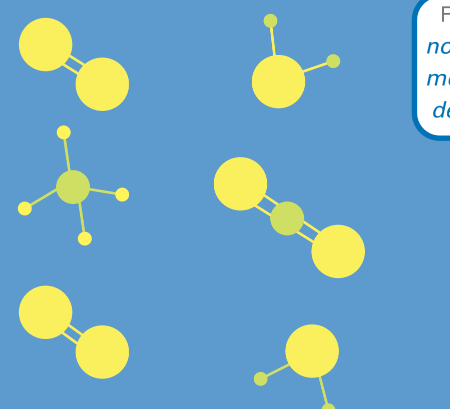


Figura 7.1: *Con un átomo de carbono, cuatro de hidrógeno y cuatro de oxígeno podemos formar una molécula de metano y dos de oxígeno o bien una molécula de dióxido de carbono y dos de agua.*

La constante C surge de pedir que cada réplica esté en un estado de un tipo o del otro, de modo que $N_{1eq} + N_{0eq} = 1$.

En principio la reacción puede proceder del estado 1 hacia el estado 0 o a la inversa. Definimos la tasa de reacción k_{01} como la fracción de sistemas en el estado 0 que se convierten en 1 en un segundo, y k_{10} como la fracción de sistemas en el estado 1 que pasan al estado 0.

Cada segundo $k_{10}N_{1eq}$ dejan de estar en el estado 1, pero $k_{01}N_{0eq}$ se ofrecen a reemplazarlos. Si la cámara de combustión está efectivamente en equilibrio, entonces la fracción de réplicas en cada estado no varía, y debe valer:

$$\frac{k_{10}}{k_{01}} = \frac{N_{0eq}}{N_1 eq} \tag{7.2.3}$$

Una relación de este tipo entre tasas de reacción se conoce como una relación de *balance detallado*. Lo de detallado es porque si uno tiene varias reacciones, que pueden ocurrir entre los mismos átomos, entonces en equilibrio debe valer una relación del tipo de la (ecuación 7.2.3) *para cada par* de reacciones opuestas.

En todo caso, usando la ecuación (7.2.2) encontramos

$$\frac{k_{10}}{k_{01}} = \mathrm{e}^{-[F_0 - F_1]/k_B T} \tag{7.2.4}$$

donde hemos introducido la *energía libre* de cada estado

$$F = E - TS \tag{7.2.5}$$

Vale la pena detenerse para explicar la razón de un nombre tan libertario. Supongamos que nuestro sistema pasa por un proceso termodinámico a temperatura constante T, durante el cual intercambia una cantidad de calor Q y una cantidad de trabajo W. Por la primera Ley, $\Delta E = Q - W$, y por la desigualdad de Clausius $Q \leq T\Delta S$, de manera que:

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S$$
$$\Delta F = -W + (Q - T\Delta S) \leq -W \tag{7.2.6}$$

o lo que es lo mismo

$$W \leq -\Delta F \tag{7.2.7}$$

es decir, (menos) la variación de la energía libre en un proceso a temperatura constante es el trabajo máximo que se puede extraer del sistema en ese proceso. En otras palabras, la *energía libre* de un sistema es la parte de la energía que está disponible para ser extraída como trabajo, a diferencia de la parte

de la energía que ha sido degradada en calor.

Ahora bien, mientras nosotros discutimos sobre si la energía está libre o enlatada, el auto no se mueve, porque la reacción química de conversión de metano más oxígeno en dióxido de carbono y agua procede indistintamente en uno u otro sentido. Para que el auto avance necesitamos que el proceso predominante sea la combustión del metano, y no su inversa. Por lo que hemos visto, eso quiere decir que los reemplazos $k_{01}N_0$ no alcancen a compensar a los tránsfugas $k_{10}N_1$, o sea

$$\frac{N_0}{N_1} < \frac{k_{10}}{k_{01}} = \mathrm{e}^{-[F_0 - F_1]/k_B T} \qquad (7.2.8)$$

De esta manera, la termodinámica nos da un criterio sencillo para saber en qué sentido va a proceder una reacción. Fórmulas de este tipo son la base de la mayoría de las aplicaciones de la termodinámica a la química.

7.3. El teorema de Crooks

En la sección anterior nos preguntamos por la velocidad con que un sistema pasa de un estado a otro dado, sin preocuparnos por cómo se efectúa la transición. Ahora nos vamos a plantear el caso en que el sistema dispone de varias formas posibles de realizar la transformación en cuestión, y nos vamos a preguntar con qué frecuencia elije una u otras alternativas. El resultado va a ser el *Teorema de Crooks*, que generaliza la desigualdad de Clausius. En opinión de este autor, el Teorema de Crooks nos da la mejor perspectiva sobre la naturaleza de la Segunda Ley de la que disponemos hoy en día.

Como en la sección anterior, tenemos un sistema que puede pasar de un estado 1 a un estado 0, o a la inversa. Hay varios caminos c_1, c_2, etc., que van de 1 a 0. Cuando el sistema toma el camino c_1, absorbe una cantidad de calor q_1, y así sucesivamente. En cada camino la temperatura permanece constante.

En general, los calores intercambiados serán distintos para cada camino. Podemos pensar en un gas ideal que llena la mitad de un recipiente, y puede expandirse hasta llenar la totalidad, como en la figura 1.3 del capítulo 1. Si lo hace reversiblemente (camino 1), absorbe una cantidad de calor que convierte íntegramente en trabajo de volumen. Esta cantidad de calor es $q_1 = T\Delta S$. Si lo hace en cambio como expansión adiabática en vacío (camino 2), entonces no intercambia calor, y $q_2 = 0$.

Si nuestro sistema toma el camino 1 una fracción p_1 de las veces, y el otro una fracción $p_2 = 1 - p_1$, entonces el calor medio intercambiado es

$$\begin{aligned} \langle q \rangle &= q_1 p_1 + q_2 p_2 \\ \langle q \rangle &= p_1 T\Delta S \leq T\Delta S, \end{aligned} \qquad (7.3.1)$$

de modo que la desigualdad de Clausius se satisface.

Para cada camino c_1, etc., que va de 1 a 0, existe un camino inverso que va de 0 a 1. Siguiendo con nuestro ejemplo, el camino c_1 tiene un inverso c_{-1}, que es una compresión reversible. El camino c_2 también posee un inverso c_{-2}, que es una com-



Christopher Jarzynski

presión adiabática espontánea, sin presión externa: las moléculas del gas, que están llenando todo el recipiente, espontáneamente se concentran en sólo una mitad. Los calores intercambiados en los caminos inversos son los opuestos de los de los caminos directos: $q_{-1} = -q_1 = -T\Delta S$ y $q_{-2} = -q_2 = 0$. Cuando el sistema pasa de 0 a 1, adopta el camino c_{-1} una fracción p_{-1} de las veces, el c_{-2} una fracción p_{-2}, etc.

El teorema de Crooks afirma que

$$\frac{p_1}{p_{-1}} = \mathrm{e}^{[T\Delta S - q_1]/k_B T} \tag{7.3.2}$$

y así siguiendo para cada camino y su inverso. Concretamente, en nuestro caso obtenemos $p_1 = p_{-1}$ y

$$\frac{p_2}{p_{-2}} = \mathrm{e}^{\Delta S/k_B} \tag{7.3.3}$$

En particular, llamemos $\langle q \rangle = q_1 p_1 + q_2 p_2$ el calor intercambiado medio y

$$\left\langle e^{q/k_B T} \right\rangle = e^{q_1/k_B T} p_1 + e^{q_2/k_B T} p_2 \tag{7.3.4}$$

Entonces, utilizando el teorema de Crooks, y notando que ΔS es independiente del camino, porque la entropía es función de estado, obtenemos la *identidad de Jarzynski*

$$\begin{aligned} \left\langle e^{q/k_B T} \right\rangle &= e^{\Delta S/k_B} \left(p_{-1} + p_{-2} \right) \\ &= e^{\Delta S/k_B} \end{aligned} \tag{7.3.5}$$

Como por otro lado

$$e^{\langle q \rangle/k_B T} \leq \left\langle e^{q/k_B T} \right\rangle \tag{7.3.6}$$

siempre (ver la fig. 7.2), la identidad de Jarzynski implica la Desigualdad de Clausius, $\langle q \rangle \leq T\Delta S$.

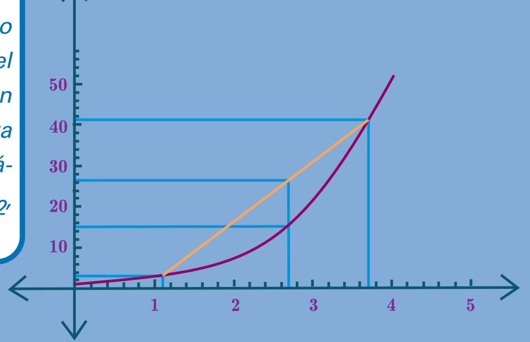
El contenido del Teorema de Crooks puede verse más claramente si, volviendo a nuestro ejemplo de la alternativa entre la expansión reversible o irreversible de un gas ideal, reescribimos la ec. (7.3.3) como

$$p_{-2} = \mathrm{e}^{-\Delta S/k_B} . p_2 \tag{7.3.7}$$

Lo notable de esta consecuencia del Teorema de Crooks es que p_{-2} *no se anula*. Es decir, el sistema adopta el camino c_{-2} una cierta parte de las veces, aún cuando c_{-2} viola la desigualdad de Clausius. Por cierto, esta fracción es extremadamente pequeña para cualquier sistema macroscópico: la probabilidad de que un gas ideal de **N** partículas se comprima espontáneamente a la mitad de su volumen es menor que $2^{-\mathbf{N}}$

El hecho de que esta fracción sea tan extraordinariamente pequeña hace que la verificación experimental del teorema de Crooks sea una cuestión delicada. Es necesario obtener un sistema lo suficientemente robusto como para

Figura 7.2: *Consideremos el gráfico de la función exponencial y la cuerda que va del punto e^{q_1/k_BT} al punto e^{q_2/k_BT}. La vertical que pasa por $\langle q \rangle$ se interseca con el gráfico de la curva en $y = e^{\langle q \rangle/k_BT}$), y a la cuerda en $y = \langle e^{q/k_BT} \rangle$. Como la función exponencial es cóncava hacia arriba, la cuerda siempre está por encima del gráfico de la función. Eso implica que, cualquiera sean p_1 y p_2, se verifica la desigualdad (7.3.6).*



que sea posible repetir una transformación dada muchas veces, pero a la vez lo suficientemente microscópico como para que un factor como el de la ecuación (7.3.7) no sea equivalente a cero para todos los fines prácticos.

En la práctica, el experimento con el que se ha logrado resultados satisfactorios consiste en estudiar el estiramiento de una molécula de ácido ribonucleico (ARN). El experimento utiliza el hecho de que, si se ilumina la punta de la molécula con luz láser, la punta intenta ubicarse en el punto de mayor intensidad de la luz. De ese modo, fijando la otra punta y desplazando el haz, se logra que la molécula se estire, como si se estuviera tirando de ella con unas pinzas - de hecho, esta técnica se conoce como *pinza óptica*. La idea es estirar y contraer la molécula muchas veces, midiendo en cada caso el trabajo necesario para mover la pinza, y levantar un histograma de la cantidad de veces que se necesita un trabajo dado. El resultado concuerda satisfactoriamente con las predicciones basadas en el Teorema de Crooks.

El motivo por el cual podemos verificar el Teorema de Crooks midiendo el trabajo intercambiado w en vez del calor absorbido q es que, por la Primera Ley, $q = \Delta E + w$, y ΔE es la misma para todos los caminos. Si usamos esta identidad podemos reescribir el teorema de Crooks ecuación (7.3.2) como

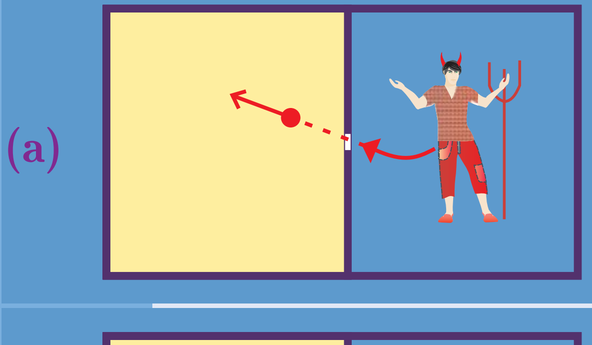
$$\frac{p_1}{p_{-1}} = \mathrm{e}^{-\left[\Delta F + w_1\right]/k_BT} \qquad (7.3.8)$$

donde F es la energía libre.

En resumen, el Teorema de Crooks nos da una visión detallada de cómo funciona la Segunda Ley. Confrontado con varias maneras distintas de llegar al mismo lugar, un sistema físico va a adoptar casi siempre caminos compatibles con la desigualdad de Clausius. En particular, sólo cuando la variación de entropía es positiva es posible moverse de tal manera que el calor intercambiado medio sea cero. Sin embargo, siempre habrá una fracción no nula de las veces en las que el sistema elige un camino que viola la desigualdad de Clausius. Estas violaciones espontáneas son una parte intrínseca de los mismos mecanismos que hacen que haya una Segunda Ley.

7.4. Un demonio en invierno

Si cualquier sistema físico viola, espontáneamente, la Segunda Ley, una cierta parte del tiempo, es sólo cuestión de tener paciencia, acumular las violaciones espontáneas, descartar los casos en que la desigualdad de Clausius se verifica, y de esa manera es posible obtener una violación macroscópica de la Segunda Ley, ¿no? No, y en esta sección vamos a ver porqué.



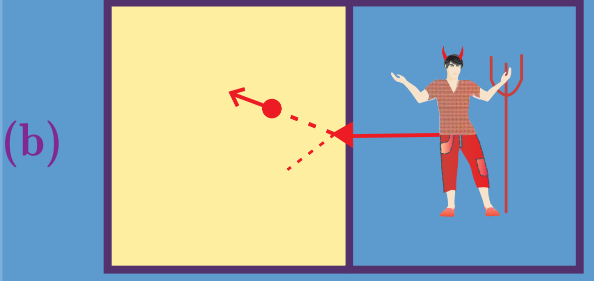


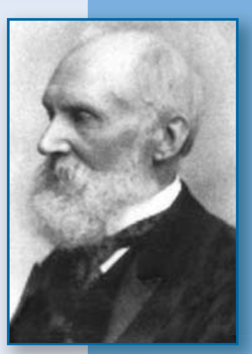
Figura 7.3: *El demonio de Maxwell permite el paso de moléculas rápidas de la mitad fría hacia la caliente, pero bloquea el paso de moléculas rápidas de la mitad caliente hacia la fría. En cambio, procede al revés con las moléculas lentas, permitiendo su paso de la mitad caliente a la fría, pero no a la inversa. Como consecuencia la entropía disminuye, sin una pérdida compensatoria de calor hacia el medio circundante*

En su propuesta original, Maxwell delegaba la tarea de violar la Segunda Ley en su Demonio. La idea es un recipiente dividido en dos mitades, conectadas por un pequeño orificio. (ver fig. 7.3). Cada mitad está llena de un gas a temperaturas diferentes (comparar con la situación en la fig. 6.3 del capítulo 6). Normalmente, uno espera que el gas más caliente tenga una mayor fracción de moléculas rápidas, y que las moléculas rápidas sean más aptas para encontrar el orificio y pasar al otro lado. Eso conduce a la ecualización de las temperaturas, con aumento de la entropía total, tal como lo pide la Segunda Ley.

Sin embargo, como hemos visto, la probabilidad del proceso inverso, o sea la molécula rápida pasando de la mitad fría a la caliente, aumentando el diferencial de temperatura y reduciendo la entropía, no es estrictamente cero. El Demonio de Maxwell está precisamente al acecho de estas ocurrencias. Cuando ocurre un cruce *normal*, o sea, de la mitad caliente hacia la mitad fría, el Demonio mete la cola y lo impide (ver figura 7.3). En cambio, permite que se consumen los cruces opuestos. El Demonio también permite los cruces de moléculas lentas desde la mitad caliente hacia la fría, de manera que la densidad del gas permanezca constante en cada mitad.

Concretamente, digamos que en un momento dado la mitad caliente se encuentra a temperatura T_c y la fría a T_f. Luego de un cierto tiempo, la operación del Demonio resulta en una transferencia neta Q de calor desde la mitad fría a la caliente. De ese modo, la entropía de la mitad caliente aumenta en Q/T_c, pero la de la mitad fría disminuye en una cantidad mayor, Q/T_f. De esa manera disminuye la entropía total sin intercambio de calor con el exterior, en una violación directa de la desigualdad de Clausius.

La característica fundamental del Demonio es su capacidad para distinguir las moléculas rápidas de las lentas y actuar en consecuencia. El Demonio permite que las rápidas pasen de la mitad fría a la caliente, y las lentas de la caliente a la fría. Para el mismo Maxwell, esta capacidad de resolver moléculas individuales no estaba excluida por ninguna ley física fundamental, pero era una imposibilidad práctica. Para discutir si es posible o no implementar un Demonio de Maxwell, vamos a mostrar una técnica de enfriamiento de gases enrarecidos (es decir, extremadamente tenues), el *enfriamiento láser* que se basa, precisamente, en la posibilidad de distinguir entre átomos rápidos y lentos, extrayendo la energía de los primeros sin perturbar a los segundos.



William Thomson, primer barón Kelvin, (1824-1907)

El enfriamiento láser se usa efectivamente para enfriar gases atómicos enrarecidos hasta temperaturas de millonésimas de grado Kelvin. Este proceso es parte del conjunto de técnicas que se utiliza para obtener un *condensado de Bose-Einstein*, los sistemas más fríos jamás construidos en el laboratorio. La existencia del enfriamiento láser demuestra ampliamente que el Demonio ha dejado de ser una imposibilidad técnica. Si además pudiésemos enfriar el gas, lo cual implica una reducción de su entropía, sin un intercambio de calor con el exterior, entonces estaríamos violando la desigualdad de Clausius.

Para describir el enfriamiento láser, vamos a adoptar como sistema a un átomo del gas. Cada átomo, pese a su nombre, es un sistema complejo compuesto por un núcleo y uno o varios electrones. En el experimento en el que nos estamos inspirando, los átomos en cuestión son de sodio o de rubidio, con 11 ó 37 electrones, respectivamente. Vamos a simplificar toda esta complejidad asumiendo que el átomo sólo puede estar en uno de dos estados internos: un estado fundamental 0 con energía E_0 y un estado excitado 1 con energía $E_1 > E_0$.

El átomo, además, se puede mover en el espacio. Vamos a simplificar nuestro esquema a sólo tres movimientos posibles:

- un movimiento lento con velocidad v_l;
- un movimiento rápido con velocidad v_r;
- y un movimiento intermedio con velocidad v_{eq}.

Como el número de estados aumenta con la velocidad, el estado rápido tiene más entropía que el intermedio, que a su vez tiene más entropía que el lento.

Si iluminamos un átomo en su estado fundamental con luz láser, el átomo puede absorber un fotón del haz (ver el capítulo 5) y pasar al estado exitado. Eventualmente, sin embargo, emite espontáneamente un nuevo fotón y vuelve al estado fundamental. Al emitir, recibe el rebote del impulso transferido al fotón, por lo que empieza a moverse con la velocidad intermedia.

De esta manera, si un átomo lento absorbe un fotón, pasa al estado intermedio y aumenta su entropía. El fotón absorbido es reemplazado por el fotón emitido, y la entropía global aumenta. El gas se calienta por contacto con la radiación.

En cambio, cuando un átomo rápido absorbe un fotón, al volver al estado fundamental su entropía disminuye. Por lo tanto, si pudiéramos lograr que sólo los átomos rápidos absorban fotones, entonces podemos extraer entropía del gas, enfriándolo. El *enfriamiento láser* nos permite concretar este

deseo. Cuando empleamos el enfriamiento láser, estamos usando a cada fotón como un Demonio capaz de distinguir al vuelo el estado del átomo.

El enfriamiento láser funciona gracias a los siguientes hechos: en primer lugar, el átomo sólo puede absorber un fotón cuando la energía del fotón coincide con la diferencia E_{res} entre las energías de los estados excitado y fundamental. La energía del fotón, a su vez, es igual a la frecuencia del fotón multiplicada por la constante de Planck *h*. La frecuencia que importa es aquélla con la que el átomo ve al fotón. Pero esta frecuencia depende de cómo se mueve el átomo.

Supongamos que el fotón original siempre se dispara en dirección opuesta al movimiento del átomo. En el experimento, esto se logra iluminando al gas con seis haces simultáneos, de manera de tener cubiertas todas las posibilidades. Entonces, el átomo percibe al fotón con una frecuencia mayor que la que percibe un observador quieto. Este hecho constituye el *efecto Doppler*. Para velocidades pequeñas del átomo, la frecuencia observada v_{obs} es

$$\nu_{obs} = \nu_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right) \tag{7.4.1}$$

donde *v* es la velocidad del átomo y *c* la de la luz.

Entonces lo que tenemos que hacer es elegir la frecuencia v_0 de modo que para los átomos rápidos $hv_{obs} = E_{res}$, mientras que para los otros átomos la energía del fotón sea insuficiente, aún considerando el efecto Doppler (ver figura 7.4).

De esa manera, nuestro haz de luz láser hace de Demonio: selecciona los átomos rápidos y extrae su entropía, mientras que no afecta a los lentos ni a los intermedios.

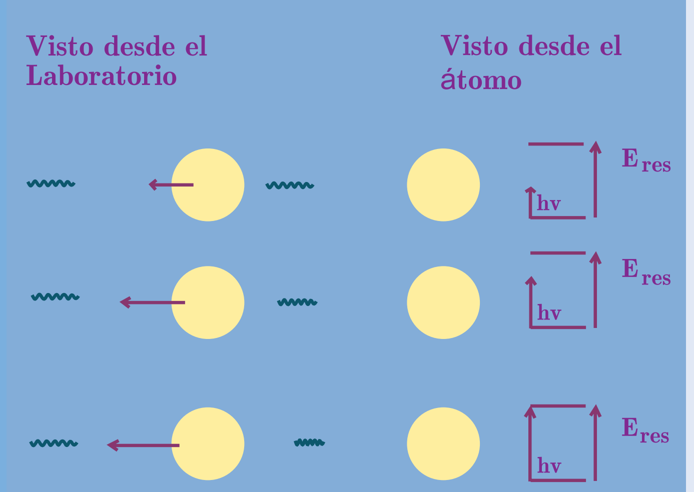


Figura 7.4: *El efecto Doppler. Visto desde el laboratorio, estamos lanzando tres fotones idénticos sobre tres átomos en distintos estados de movimiento. Cada átomo se percibe, a sí mismo, como en reposo y, a los fotones de distinto frecuencia, tanto mayor cuánto más rápido se mueve el átomo. Sólo para los átomos más rápidos, la frecuencia observada desde el átomo es lo suficientemente grande como para que la absorción del fotón dé lugar a una transición al estado excitado.*

El proceso que hemos descripto no está en conflicto con la Segunda Ley, todavía, porque mientras que el fotón original se movía en una dirección bien definida, el fotón que emite el átomo al volver al estado fundamental puede apuntar en cualquier dirección. De manera que la pérdida de entropía del átomo se ve compensada por el aumento de entropía de la luz. Lo que hemos hecho fue enfriar al gas poniéndolo en contacto con un sistema que estaba, efectivamente, a temperatura 0.

Sin embargo, en el mundo de las cuestiones de principio, nadie nos impide pedir prestados los detectores del *Large Hadron Collider* (LHC) y determinar la dirección del movimiento del fotón emitido con tanta precisión como queramos. ¿Habremos violado entonces la Segunda Ley?

No, porque nuestro proceso no cumple la cláusula de *único resultado* en el enunciado de Clausius de la Segunda Ley. Empezamos con un gas caliente y un haz de luz coherente, y terminamos con un gas frío, un haz de luz coherente, y un papel que dice lo que midieron los detectores del LHC. Para que el enfriamiento del gas sea realmente el *único* resultado, hay que destruir el registro del resultado de la medición de la dirección del fotón.

Pero entonces nos topamos con el *Principio de Landauer*: destruir el contenido de un registro implica un aumento de la entropía del Universo. Este es el aumento de la entropía que, finalmente, restaura el balance final en la dirección predicha por la Segunda Ley.

De esta manera, vemos que las violaciones espontáneas de la Segunda Ley, cuya existencia fue intuida por Maxwell y demostrada por Crooks, no son suficientes para montar una violación macroscópica de la Segunda Ley. Lo cual es muy bueno, porque nos da la excusa para seguir escribiendo sobre ella.

• Propuesta de Actividades

• **Entropía e información.** Una sal paramagnética se puede modelar como un conjunto de N imanes, cada uno con un momento magnético m. Las variables termodinámicas son el campo magnético aplicado B y la magnetización de la sal M. La ecuación de estado es $M=Nm \tanh(mB/k_BT)$. La energía libre es

$F=-Nk_BT\ln[2\cosh(mB/k_BT)]$ y la entropía es

$S= Nk_B\ln[2\cosh(mB/k_BT)]- (NmB/T) \tanh(mB/k_BT)$.

Graficar la magnetización y la energía libre como función de B manteniendo constante la temperatura, y la entropía como función de T manteniendo constante B. Interpretar los valores de la entropía a temperaturas muy altas y a temperaturas muy bajas en términos de la información contenida en el estado de la sal.

Se tiene la sal a una temperatura T y campo Bmax. Se disminuye el campo adiabáticamente hasta un valor Bmín, y luego se restaura al valor Bmax a temperatura constante. Ambas transformaciones son reversibles. ¿Cuánto vale la temperatura final? ¿Qué pasa si se repite este proceso n veces? Relacionar el resultado con la Tercera Ley.

Referencia: García-Colín Scherer

Capítulo 8

Entropía y vida

En este libro hemos revisado varios aspectos del concepto de entropía. Lo hemos mirado desde el punto de vista macroscópico, aplicándolo a sistemas tan diversos como motores, agujeros negros y el Universo en su conjunto. Lo hemos mirado también desde el punto de vista microscópico, desvelando las conexiones entre la entropía y la información. Esto abre una nueva serie de aplicaciones, desde computadoras hasta reacciones químicas. A lo largo de este recorrido hemos enfatizado el carácter universal de la Segunda Ley. Ahora pondremos a prueba esta universalidad encarando un último desafío, probablemente mayor que todos los anteriores: discutiremos la aplicación de la Segunda Ley a sistemas biológicos.

En una mirada ingenua, pareciera ser que la existencia de seres vivos implica *de facto* una excepción a la Segunda Ley. Si uno piensa a la Segunda Ley como el anuncio de la degradación inminente e ineludible de todo orden, pareciera que la evolución biológica, ya sea de una especie o incluso de un individuo, va exactamente en la dirección opuesta. ¿Cuál es la probabilidad de que un plato de *appelstrudel* se convierta espontáneamente en la Novena Sinfonía de Beethoven? Y sin embargo ha sucedido...

Desde ya debemos aclarar que, las ideas que siguen, deben entenderse como humildes intuiciones preliminares en el contexto de nuestra ignorancia supina sobre los mecanismos físicos de la vida. No sabemos cómo apareció la vida en nuestro planeta. Tampoco sabemos si apareció también en algún otro lado en nuestro Universo. De hecho, ni siquiera sabemos exactamente en qué reside la diferencia, desde el punto de vista de la física, entre un ser vivo y uno que no lo está.

En este contexto, la declaración de que *se puede* aplicar las leyes de la física al estudio de los seres vivos debe tomarse como una hipótesis de trabajo. El punto es si esta hipótesis es fértil o no. Si aplicando las leyes de la física encontramos que podemos entender mejor cómo funcionan los seres vivos, entonces la hipótesis funciona y vale la pena desarrollar sus consecuencias. El resultado final será que encontraremos nuevos motivos para maravillarnos acerca del fenómeno de la vida, así como aprender música nos da nuevos motivos para admirar a Beethoven.

La respuesta breve a la objeción que hemos planteado a la Segunda Ley es, por supuesto, que Beethoven no era un sistema cerrado. La conversión de

appelstrudel en maravillosa música sinfónica no viola la Segunda Ley, provisto que una cantidad suficiente de calor haya sido disipada al medio ambiente durante el proceso.

En general, el punto de partida para analizar cualquier proceso biológico desde el punto de vista termodinámico es que los seres vivos son sistemas abiertos que funcionan extremadamente lejos de equilibrio (lo cual, de hecho, los vuelve interesantes para un físico, por el desafío que plantean a la teoría). Los sistemas biológicos viven al borde de un enorme precipicio, el peligro permanente de seguir el camino marcado por la termodinámica y caer en el equilibrio térmico - en realidad, dada la tendencia de la entropía a aumentar, debiéramos decir que viven al pie de un enorme acantilado.

En el capítulo 5 vimos que la historia del Universo puede entenderse como una cascada de conversiones de una forma de energía en otra, con aumento de entropía en cada paso.

La historia de un sistema biológico sigue el mismo patrón: cada proceso individual conlleva un aumento de entropía. El sistema consigue mantenerse estable reinicializándose continuamente, mediante la absorción de energía con bajo contenido entrópico del medio ambiente.

La fuente de energía con bajo contenido de entropía por excelencia es, como en el caso del Universo en su conjunto, la radiación, en este caso la luz solar absorbida por plantas verdes y reconvertidas en azúcares.

Gracias a la absorción de nutrientes, los seres vivos podemos compensar nuestra pérdida de energía al medio ambiente (ya sea que realicemos trabajo o, simplemente, disipemos calor) y mantener controlado el contenido de entropía de nuestro cuerpo, de manera de no salir volando hacia la cima del acantilado entrópico. Por supuesto, en el momento en que perdemos la capacidad de combatir eficientemente el aumento de la entropía, dejamos de ser seres vivos.

En resumen, nada de lo que sabemos hoy en día sobre sistemas biológicos es realmente incompatible con nuestra hipótesis de trabajo de que se puede describir a un ser vivo en términos físicos. Falta ver si esta hipótesis es fértil. Para eso, lo mejor es concentrarse en el análisis de procesos concretos. Por eso, hemos elegido para cerrar este libro dos problemas, a saber, la regulación de la tasa de reacción, mediante enzimas, y el funcionamiento de una máquina molecular.

Existe una cantidad de fenómenos, en los cuales, la célula debe regular la velocidad de una transformación. Uno de los casos más notables es la estabilidad de la información genética: la naturaleza debe asegurar que la información que recibimos de nuestros padres en el momento de la concepción sea correctamente transmitida a nuestros hijos, algunas décadas más tarde. Según la visión moderna, esta información tiene un sustento material concreto, nuestro código genético, y el problema de la célula es regular la tasa de mutaciones, es decir, de cambios que afecten la información almacenada en el código.

El problema de regular la tasa de mutaciones en el código genético es, sólo, uno de muchísimos casos en los cuales una célula debe controlar la velocidad de un proceso, manteniéndola muy por debajo de su valor en equilibrio. El caso clásico consiste en regular la tasa de una reacción química,

en las que un *sustrato A* se convierte en un *producto B*. Una estrategia típica es hacer que, para poder convertirse en *B*, *A* primero deba ligarse con una *enzima C*, de manera que regulando la concentración de *C*, se produce un cuello de botella que mantiene la reacción tan lenta como sea necesario, independientemente, de cuán favorable sea desde el punto de vista termodinámico.

El estudio de máquinas moleculares es igualmente revelador de la fertilidad del análisis termodinámico de un proceso biológico. La vida de una célula requiere llevar a cabo una serie larguísima de acciones, como por ejemplo llevar cierto material de un lugar de la célula a otro. La célula dispone de máquinas para llevar a cabo estos trabajos y, estas máquinas, que están sujetas a las Leyes de la Termodinámica. pueden analizarse en los términos en que hemos descripto el funcionamiento de un auto en nuestro primer capítulo. Como ejemplo, vamos a describir el funcionamiento de una máquina molecular sencilla (que se utiliza, efectivamente, como bestia de carga intracelular) y nos vamos a preguntar por su eficiencia.

Con lo cual, como corresponde, terminaremos donde empezamos.

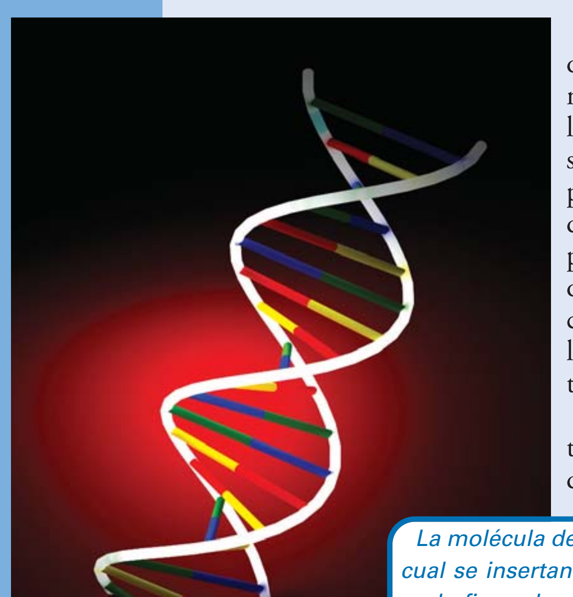
8.1. Vida e Información

Podemos darnos una idea de lo bajísima que es la entropía de un ser vivo cuando lo miramos desde el punto de vista de la información. El concepto de información juega un rol fundamental y creciente en nuestra concepción de la vida; ha sido dicho que, un ser vivo, es la manera que un gen encuentra para transmitir su información a otro gen.

En la visión moderna sobre las bases físicas y químicas de los procesos biológicos, el rol protagónico corresponde a una clase de macromoléculas llamadas proteínas. Cada molécula de proteína es una cadena donde, cada eslabón, está formado por sustancias más simples llamadas aminoácidos. En realidad, el número de aminoácidos diferentes que se encuentran en las proteínas no es muy grande, alrededor de algunas decenas. Lo que individualiza a cada proteína es el tipo de aminoácidos que la forman y, fundamentalmente, la secuencia en la que estos aminoácidos aparecen en la molécula de la proteína en cuestión.

Aunque nosotros ingerimos proteínas con nuestro alimento, éstas se descomponen en sus partes básicas en la digestión. Las proteínas que efectivamente aparecen en nuestras células son sintetizadas en las células mismas. Esto presupone la existencia de máquinas intracelulares que puedan realizar el ensamblado de cada tipo distinto de proteína, a partir de materiales presentes en el medio celular y, fundamentalmente, de instrucciones indicando la secuencia correcta para la proteína que se requiere en cada momento. El título de esta sección se refiere, precisamente, a la información necesaria para poder ensamblar todas las proteínas que la célula necesita, cada una con su secuencia peculiar.

En este momento pensamos que esta información está almacenada en unas moléculas de una sustancia llamada ácido desoxiribonucleico (ADN)



que se encuentran en el núcleo de la célula. La molécula de ADN es una escalera en espiral, donde los peldaños están divididos en mitades, cada mitad soldada a uno de los pasamanos. El material de los peldaños son las llamadas *bases*. Hay cuatro bases distintas, y cada base se aparea (la otra mitad del peldaño) con una sola de las otras tres. De manera que podemos representar cada molécula de ADN como una palabra escrita en un alfabeto de cuatro letras, cada letra correspondiendo a un apareamiento posible de dos bases.

En el proceso de síntesis de proteínas, la célula traduce esta palabra, es decir, la secuencia de pares de bases, en la secuencia de aminoácidos de la proteína en cuestión. Este proceso es bastante complejo; en particular, la molécula de ADN misma, sólo participa, tangencialmente, ya que nunca abandona el núcleo celular, pero para la discusión presente no es necesario entrar en detalles.

La molécula de ADN tiene la estructura de una espiral doble, en la cual se insertan las bases. Hay cuatro tipos de bases posibles (que en la figura hemos representado con los colores rojo, azul, verde y amarillo). Las bases de cada espiral están apareadas con las de la espiral opuestas. Sólo dos tipos de apareamiento están permitidos (en la figura, rojo con amarillo o azul con verde). Por eso, la secuencia de bases en una espiral determina, por complementariedad, la secuencia en la espiral opuesta.

Una porción de molécula de ADN que contiene la información necesaria para sintetizar una proteína en particular se denomina un gen. Los genes aparecen en el núcleo celular como parte de estructuras mayores llamadas cromosomas. Para los fines de nuestra discusión (o sea, simplificando mucho) podemos pensar a cada gen como una secuencia perfectamente ordenada de alrededor de 100.000 pares de bases. Nuestro *código genético*, o sea, el conjunto de todos los genes propios de nuestra especie, contiene alrededor de 27.000 genes; el número total de pares de bases alcanza a 3.10^9.

A su vez, hay una réplica del código genético en cada célula de nuestro organismo. Como una célula promedio pesa alrededor de 10^{-12} kg, podemos estimar que un ser humano adulto tiene alrededor de 10^{14} células, en cualquier momento dado. Supongamos que pudiéramos numerar, siempre en el mismo orden, todos los genes presentes en cada célula. Si nosotros extrajésemos, digamos, el gen número 7.777 de cada célula, y pusiéramos todos los genes así extraídos en una bolsa, la termodinámica nos enseña que, en equilibrio, debemos esperar que cada una de las $4^{100.000}$ secuencias posibles de bases, aparezca con igual frecuencia; sin embargo, sabemos que sólo *una* de esas secuencias se realiza, siempre la misma en cada copia del gen.

¿Por qué los genes no van cambiando sus secuencias, hasta restablecer el equilibrio?

¿Y quién dijo que no lo hacen? Un cambio en la secuencia de un gen, que se llama una *mutación*, puede ocurrir en cualquier momento, con una tasa que depende de muchos factores (por ejemplo, se la puede aumentar exponiendo a la célula a radiación). Ocurre que el organismo se ocupa de mantener la tasa de mutaciones bajo control, para lo cual existe toda una serie de mecanismos, tales como, corregir las secuencias erróneas o destruir las células que portan el gen modificado. Cuando nada funciona, aún puede suceder que el gen modificado no se *exprese*, o sea, que no se utilice la información que contiene para fabricar proteínas, con lo cual no afecta la vida de su portador que, probablemente, lo pase a sus descendientes si los hubiera. Si en cambio el gen modificado se expresa, en la mayoría de los casos es en detrimento de su dueño, lo cual dificulta su traspaso a nuevas generaciones. En los casos restantes, es un hito en la cadena evolutiva.

Es importante destacar que estamos hablando de transformaciones que alteren la secuencia de pares de bases en el gen. Ciertamente, una molécula de ADN puede sufrir una larga serie de transformaciones que no afectan su calidad como reservorio de la información genética, tales como vibrar, estirarse, hacerse un ovillo o plegarse de distintos modos. Sólo cuando la molécula efectivamente se rompe y hay un cambio en la secuencia de las bases, la calidad de la información genética se ve comprometida. Por lo tanto, el problema de asegurar la estabilidad del código genético no consiste en eliminar toda transformación, sino sólo ciertas transformaciones que, además, implican cambios cualitativos en las células. Básicamente, la célula es como un criador de ganado que tiene animales en varios potreros: no hay problema que cada vaca se mueva dentro de su potrero, siempre que no salte al potrero vecino. Nuestro criador resuelve el problema alambrando, y la naturaleza también resolvió su problema poniendo vallas que dificultan las transformaciones que alteran la secuencia de bases en un gen, tal como veremos en la próxima sección.

8.2. Las enzimas y la regulación de procesos celulares

Consideramos un sistema que puede hallarse en uno de dos estados, que llamaremos 1 y 0. Un sistema en el estado 1 puede efectuar una transición al estado 0, y viceversa. Si esperamos un tiempo determinado (por ejemplo, en un segundo) vemos que una fracción k_{10} de los sistemas que se encuentran en el estado 1 efectivamente pasan al estado 0, mientras que una fracción k_{01} de los sistemas en estado 0 realiza la transformación inversa.

Por ejemplo, consideremos una molécula de adenosina trifosfato (ATP). La ATP es una sustancia que se encuentra en abundancia en las células de seres vivos. Como suele ocurrir en temas relacionados a la biología, tiene múltiples usos. El uso que nos interesa aquí es que las células usan la ATP como forma de almacenar energía y como fuente de energía para una serie de

procesos. Uno de los procesos para los que se usa la energía de la ATP es para alimentar la máquina molecular que vamos a estudiar en la próxima sección.

Concretamente, la ATP debe su nombre a una estructura presente en la molécula que está compuesta por tres átomos de fósforo alineados, unidos entre sí por eslabones hechos de átomos de oxígeno. Hablando en general, cada unidad de un átomo de fósforo rodeado de átomos de oxígeno constituye un *fosfato*, y la ATP presenta tres de estas unidades. Para formar una molécula de ATP hay que enlazar los tres fosfatos entre sí, y como los átomos de oxígeno se repelen, es necesario realizar trabajo para vencer esta repulsión. Este trabajo queda almacenado como energía potencial de la molécula.

La energía almacenada en la molécula de ATP se libera cuando ésta reacciona con una molécula de agua. Este proceso se llama *hidrólisis* de la ATP. Como resultado de esta reacción, el enlace a uno de los fosfatos se rompe, liberando al fosfato (que se representa con el sìmbolo P_i). Al perder un fosfato, la adenosina pasa de ser *tri*-fosfato a ser, sólo, *di*-fosfato. Se la llama adenosina bifosfato, que se abrevia ADP. La cantidad exacta de energía que se libera depende de varios factores, tales como la temperatura y las concentraciones de ATP y ADP. En las condiciones relevantes para la máquina que estudiaremos en la próxima sección, la energía liberada por la conversión de una molécula de ATP en una de ADP más un fosfato libre es de alrededor de $26k_BT$, donde T es la temperatura del medio celular. Si T=*300 K*, entonces $26k_BT$ es aproximadamente 10^{-19} *J*.

Ahora podemos ver el dilema de la célula. La célula necesita que la hidrólisis de ATP sea un proceso extremadamente lento, cuando necesita almacenar energía y, extremadamente, rápido, cuando necesita utilizar esa energía. ¿Cómo pueden lograrse ambas cosas?

En el capítulo anterior vimos un modelo sencillo de una reacción química en el que el número de reacciones por unidad de tiempo era proporcional al producto de la concentración de los reactivos (en la notación del capítulo 7, N_1) y una constante k_{01}. Como lo indica la fórmula 7.2.4. , las constantes que determinan la tasa de reacción dependen exponencialmente del cociente entre la diferencia de energías libres entre el estado final y el inicial, y la temperatura. La dependencia exponencial indica que las tasas de reacción son extremadamente sensibles a cambios en la temperatura. De manera que *una parte de* la respuesta es que la célula puede controlar la velocidad de una reacción manipulando la temperatura. Por ejemplo, a mayor temperatura todos los procesos celulares se aceleran. Otro mecanismo de regulación consiste en controlar las concentraciones de las sustancias involucradas (por ejemplo, evitando la concentración de ADP). Sin embargo, esto no alcanza para explicar un brusco cambio en la velocidad de una reacción en condiciones ambientales similares, que es lo que estamos tratando de describir en este caso.

Una manera más eficaz de controlar la velocidad de una reacción es interponiendo un paso intermedio. Supongamos que queremos convertir ATP y agua (ATP + H_2O) en ADP y un fosfato (ADP + P_i). La idea es que el ATP no pueda convertirse en ADP a menos que previamente se enlace con una

enzima, formando un sistema combinado que eventualmente se descompone en ADP, el fosfatoy, nuevamente, la enzima original. De ese modo, la enzima no se crea ni se destruye en la reacción, pero su presencia es necesaria para que la reacción ocurra.

En este contexto, se suele llamar *sustrato* al reactivo (ATP en nuestro ejemplo) y *producto* al conjunto de los productos de la reacción (ADP y el fosfato). Llamaremos S, E y P al número de unidades disponibles de sustrato, enzima y producto, respectivamente. De las E unidades de enzima, L están presentes de forma libre y C están combinadas con el sustrato, de modo que $L + C = E$.

El número de unidades combinadas que se generan por segundo es proporcional tanto al número de enzimas libres L como al de sustrato S. Agregando una constante de proporcionalidad k_1 , obtenemos el número de unidades combinadas que se generan por segundo como $k_1 \; L \; S$. Al mismo tiempo, algunas de las C unidades combinadas, que ya están en el sistema se descomponen. Introduciendo constantes adecuadas k_{-1} y k_2, podemos decir que, $k_{-1}C$ de estas unidades, se descomponen en enzima libre y sustrato (L+S), mientras que k_2C se descomponen en enzima libre y producto ($L + P$). Suponemos que la célula extrae el producto P para utilizarlo para lo que sea que necesita la reacción, de modo que la concentración de P permanece esencialmente igual a cero. Cuando se alcanza el régimen estacionario, la cantidad de unidades combinadas que se descomponen es igual a la de las que se forman, de modo que

$$k_1 \, L \, S - (k_{-1} + k_2) \, C = 0 \tag{8.2.1}$$

Una unidad de enzima (E) está necesariamente o libre (L) o combinada (C), y por lo tanto E=L+C. Eliminando L de la ecuación anterior obtenemos

$$C = \frac{k_1 \, E \, S}{k_1 S + k_{-1} + k_2} \tag{8.2.2}$$

La velocidad de reacción es el número $v = k_2C$ de unidades de producto que se forman por unidad de tiempo, es decir

$$v = \frac{k_2 \, k_1 \, E \, S}{k_1 S + k_{-1} + k_2} \tag{8.2.3}$$

Introduciendo los parámetros v_{max}= k_2E y K_M= $(k_{-1} + k_2) \, /k_1$ resulta la *ley de Michaelis - Menten*

$$v = v_{max} \frac{S}{K_M + S} \tag{8.2.4}$$

v_{max} representa la máxima velocidad de reacción posible, la que se obtiene cuando hay abundancia de sustrato (S mucho mayor que K_M). Como esta velocidad máxima a su vez es proporcional a la concentración E de la enzima, vemos que, retaceando a la enzima la célula puede lograr una reacción tan lenta como sea necesario, independientemente de S.



Svante August Arrhenius
(1859 - 1927)

Cuando la concentración de sustrato es baja, es decir, $S \leq K_M$, resulta

$$v = v_{max}\frac{S}{K_M} = \frac{k_2\, k_1\, E\, S}{k_{-1}+k_2} = \frac{k_{-1}k_2}{k_{-1}+k_2}\,\frac{k_1}{k_{-1}}ES \tag{8.2.5}$$

El cociente k_1/k_{-1} se puede calcular imponiendo la condición de balance detallado en equilibrio (ver capítulo 7). Así obtenemos la *fórmula de Arrhenius*

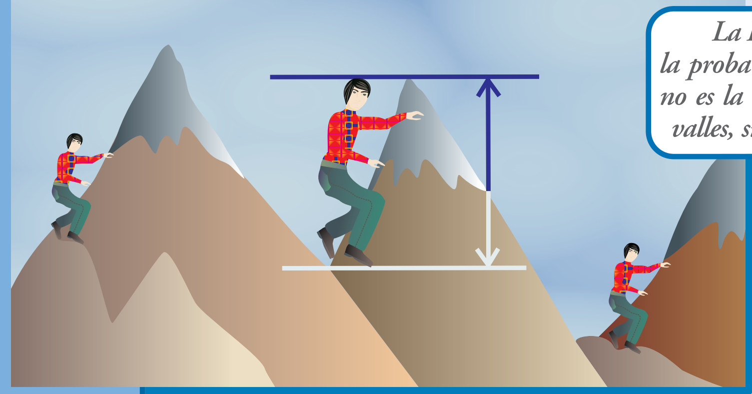
$$v = constante\ e^{-\Delta F/k_B T} S \tag{8.2.6}$$

donde ΔF es la diferencia de energía libre entre los estados ligado C y el estado no combinado $L + S$ de la enzima y el sustrato

$$\Delta F = F[C] - F[S] - F[L] \tag{8.2.7}$$

Dada la dependencia exponencial, este factor es extremadamente sensible a cambios en la temperatura o en condiciones ambientales que puedan afectar a las energías libres.

Uno de los motivos por los cuales nos hemos detenido en este análisis es que el mismo tiene un rango de aplicación muy superior al problema de cinética química. En particular, fórmulas del tipo de la Ley de Arrhenius aparecen en cualquier problema en la que una transformación debe superar un cuello de botella. El factor determinante no es la diferencia de energías libres entre los estados inicial y final, sino la diferencia entre el estado inicial y el cuello de la botella. Por ejemplo, si necesito llegar de un valle a otro atravesando una cresta, la energía necesaria no está dada por la diferencia de alturas entre los valles, sino entre los valles y la cresta.



La Ley de Arrhenius: lo que determina la probabilidad de pasar de un valle a otro no es la diferencia de energía libre entre los valles, sino entre los valles y las crestas

El mismo razonamiento es una de las claves del problema de la estabilidad del código genético que tratamos en la sección anterior. Como habíamos visto, el problema no es evitar que un gen sufra transformaciones, sino sólo que sufra una transformación que altere la secuencia de bases. Pero, cualquiera de estas transformaciones, requiere pasar por estados intermedios, por ejemplo, aquéllos en que la molécula de ADN aparece rota, con peldaños faltantes. De manera que, basta con asegurar que cualquiera de estos estados tenga una energía libre muy superior a la de las cadenas completas. Por supuesto, esto no asegura una estabilidad absoluta. De hecho, si creemos en la teoría de la evolución debemos alegrarnos de que no lo haga. Pero es una parte importante de la explicación de los mecanismos de la herencia.

8.3. La eficiencia de la *quinesina*

Como ya hemos señalado, la vida de una célula implica una actividad incesante, y la célula dispone de mecanismos específicos para llevar a cabo las tareas necesarias. Una de las más básicas, pero no por eso menos esencial, es simplemente llevar material desde el punto en que se produce, al punto en que se lo necesita. El problema que enfrenta la célula es, como en la sección anterior, una cuestión de ritmo. En principio la célula podría simplemente liberar el material en el medio intracelular y esperar que éste se disperse por toda la célula, pero ese proceso sería demasiado lento para cubrir necesidades específicas.

Por lo tanto, las células de seres vivos, como nosotros, han desarrollado verdaderos sistemas de transporte y distribución de material. Uno de los más sencillos de estos mecanismos consiste en una red de microtúbulos que conectan los puntos de síntesis de material con los puntos en los que el material es utilizado, y una serie de sustancias que pueden enlazar una vesícula llena del material deseado y transportarla a lo largo de uno de los microtúbulos. En esta sección estudiaremos una de las más simples de estas sustancias, la *quinesina bicéfala*.

Nuestro punto de vista es que la quinesina es esencialmente un motor. La quinesina extrae energía de una reacción química, la conversión de ATP en ADP que hemos considerado en la sección anterior. Al moverse arrastrando su carga realiza trabajo. Su movimiento es en realidad una sucesión de pasos individuales; cada paso puede considerarse como un ciclo, análogo al ciclo de cuatro tiempos del motor de combustión interna. En esta sección vamos a aplicar los principios de la termodinámica a la quinesina, y en particular nos vamos a hacer la misma pregunta que nos hicimos antes respecto del ciclo Otto: ¿cuáles, si las hay, son las limitaciones fundamentales a la eficiencia de la quinesina?

La descripción más sucinta que podemos hacer de la quinesina es que ésta es una enzima que captura una molécula de ATP del medio celular y asiste en su descomposición en ADP y fosfato. El ADP y el fosfato son luego liberados. La célula dispone de medios para regular las concentraciones de ATP y ADP, y en particular mantiene a éste último muy por debajo de su concentración en equilibrio, de modo que la reacción procede predominantemente en un único sentido. Lo notable es lo que la quinesina hace con los $26k_BT$ de energía que se liberan en el proceso.

La quinesina es una proteína, es decir, está formada por largas cadenas de unidades básicas, llamadas aminoácidos. En el caso de la quinesina, las cadenas son dos, fuertemente entrelazadas entre sí formando el tallo de la molécula (ver fig. 8.1)

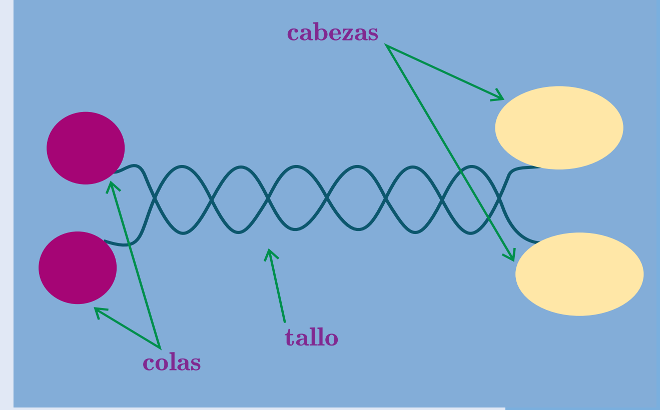


Fig. 8.1. *Esquema de la molécula de quinesina, mostrando las dos cabezas, el tallo y las colas que le permiten adherirse a su carga*

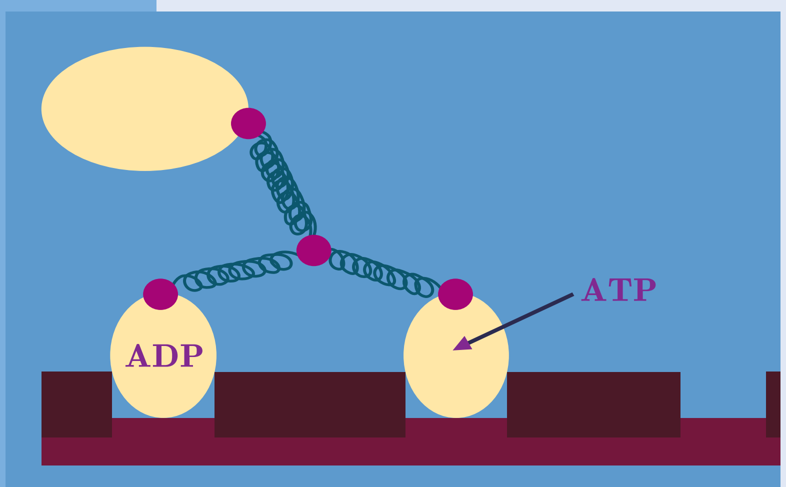


Figura 8.2: *Primer paso en el ciclo de la quinesina. En la posición inicial las dos cabezas están ligadas al microtúbulos. La cabeza posterior está ligada a una molécula de ADP. El ciclo comienza con la captura de una molécula de ATP por parte de la cabeza anterior.*

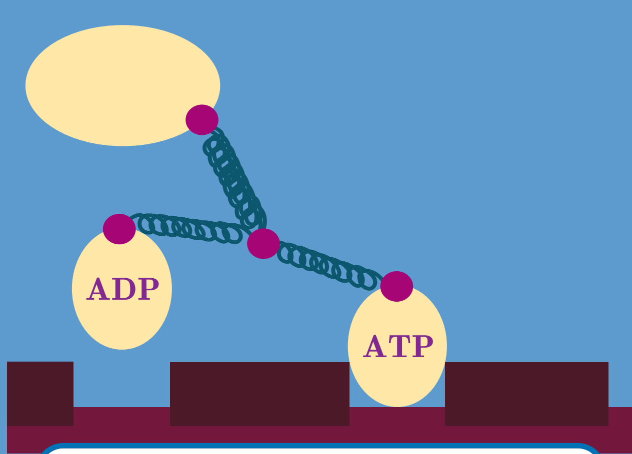


Fig. 8.3: *En el segundo paso del ciclo, la cabeza posterior se separa del microtúbulo. La molécula entera gira sobre la cabeza ligada, dejando a la cabeza libre en las cercanías de un ciclo de anclaje*

En un extremo posee los apéndices que le permiten enlazar la vesícula que debe ser transportada. El otro extremo se divide en dos cuellos, de unos 30 aminoácidos cada uno, cada uno de los cuales termina en una cabeza. Este es el origen del nombre de la quinesina *bicéfala*. Cada cabeza está formada por unos 100 aminoácidos. Las cabezas poseen la capacidad de adherirse a ciertos sitios especiales en el microtúbulo, así como de asociarse a una molécula de ATP o de ADP. Las cabezas tienen un *adelante* y un *atrás*, y se adhieren al microtúbulo con una orientación específica. Además las cabezas no son idénticas entre sí, aunque sus funciones en el ciclo de la quinesina son similares. Los sitios de enlace en el microtúbulo están dispuestos a una distancia de alrededor de ± = 8 *nm* unos de otros; esta separación determina el tamaño del paso de la quinesina. El tamaño de la molécula de quinesina es de unos 100 *nm* de largo con un grosor de alrededor de 10 *nm*.

El mecanismo por el cual camina la quinesina ha sido descripto como *mano sobre mano* (ver figuras 8.2 a 8.5). En la posición inicial la quinesina tiene sus dos cabezas ligadas al microtúbulo. La cabeza posterior está ligada a una molécula de ADP, que es un remanente del ciclo anterior. El nuevo ciclo comienza con la captura de una molécula de ATP por parte de la

cabeza anterior. La molécula entera pivotea sobre la cabeza fija, trayendo a la cabeza suelta hacia adelante.

Acá ocurre una diferencia interesante entre la quinesina y un motor de combustión interna.

El motor de un auto es un objeto macroscópico. Las desviaciones respecto del comportamiento medio predichas por Maxwell y Crooks ciertamente existen, en órdenes de magnitud por debajo de cualquier efecto observable. La quinesina opera en el régimen opuesto: las fluctuaciones, en particular aquéllas producidas por choques aleatorios con otras moléculas del medio celular, son mucho mayores que los desplazamientos promedios.

La quinesina depende de estas fluctuaciones para terminar su ciclo. Esto implica que la cabeza (ahora) delantera encuentre el próximo sitio de enlace sobre el microtúbulo y se adhiera a él. Esto es particularmente fascinante desde el punto de vista de este libro.

Uno podría estar tentado a considerar las violaciones espontáneas de la Segunda Ley como una injerencia molesta en el comportamiento ordenado del Universo. Hete aquí que, sin fluctuaciones, la quinesina no podría funcionar y, le aseguro al lector/a que tanto ella/él como yo, literalmente, le debemos la vida a la quinesina.

El ciclo termina con la

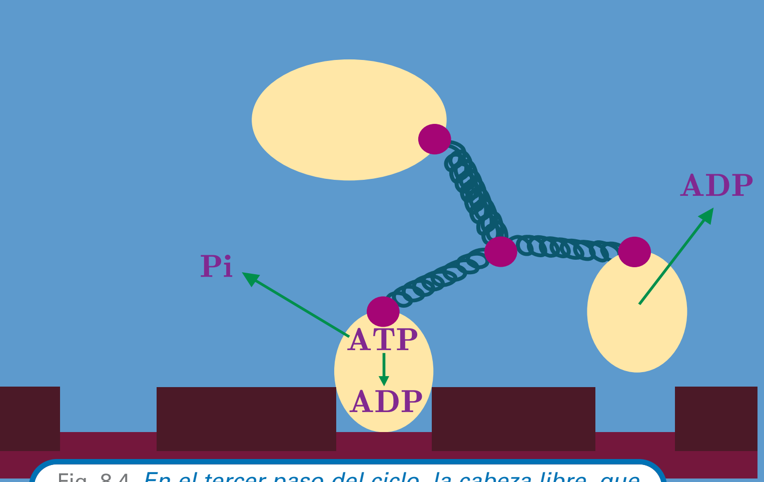


Fig. 8.4. *En el tercer paso del ciclo, la cabeza libre, que ahora es la delantera, libera su ADP en el medio celular. En la cabeza ligada, que ahora es la posterior, el ATP se descompone en ADP, liberando un fosfato (Pi) en el medio celular y generando la enrgía necesaria para el próximo ciclo.*

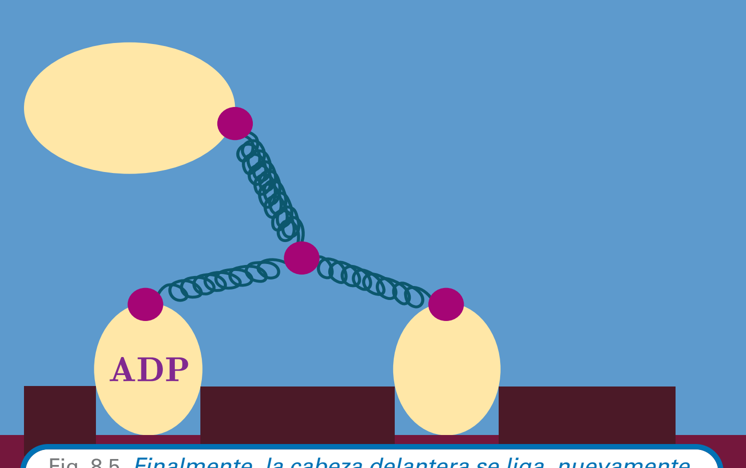


Fig. 8.5. *Finalmente, la cabeza delantera se liga, nuevamente, al microtúbulos. La célula dispone del ADP y del fosfato que se liberaron en los pasos previos, y provee una nueva molécula de ATP. Este paso se puede comparar con la evacuación del cilindro y la admisión de mezcla fresca hacia el final del ciclo Otto en el motor de combustión interna.*

cabeza delantera liberando su molécula, su ADP, en el medio celular. Al mismo tiempo, la cabeza trasera descompone su molécula de ATP en ADP y fosfato, liberando en el proceso $26k_BT$ de energía que van a ser la fuente de potencia para el próximo ciclo.

Es natural definir la eficiencia de la quinesina como el cociente entre el trabajo realizado y estos $26k_BT$ de energía que se consumen por ciclo. Dado nuestro análisis previo del motor de combustión interna, esperamos que este cociente esté siempre por debajo de uno, o sea que parte de la energía liberada por la descomposición del ATP se pierda en forma de calor. Por cierto, existe un punto obvio para buscar estas pérdidas, que es en la interacción entre la molécula de quinesina y el medio celular.

En general, podemos clasificar la interacción entre la quinesina y el medio celular como, por un lado, fuerzas viscosas que se oponen al avance de la molécula y, por otro, el bombardeo aleatorio de la quinesina por moléculas más chicas. En equilibrio, los dos efectos se compensan exactamente, pero al mismo tiempo en equilibrio la quinesina siempre se quedaría, en promedio, en el mismo lugar. Cuando la quinesina muestra un movimiento definido, las fuerzas viscosas predominan sobre las aleatorias. La quinesina debe realizar trabajo para compensar el trabajo de las fuerzas viscosas y, este trabajo se disipa como calor en el medio celular.

Si bien este es un efecto real que limita la eficiencia de la quinesina, en el fondo es similar a los efectos de la fricción entre el cilindro y el pistón en un motor de combustión interna. Nuestro análisis del ciclo Otto ideal muestra que uno puede imaginar una situación en que todos estos mecanismos disipativos están anulados, y aún así no logra la eficiencia 1.

¿Podríamos imaginar algo equivalente para la quinesina?

Para estudiar a la quinesina se realizan experiencias *in vitro* en que una única molécula de quinesina arrastra una bolita de vidrio por un microtúbulo. En la experiencia *in vitro* es posible controlar el medio en el que se mueve la quinesina, por lo cual se conoce su viscosidad. Por otro lado, se captura a la bolita de vidrio con una pinza óptica (como las que usan para la verificación experimental del Teorema de Crooks, ver el capítulo 7). La quinesina debe avanzar oponiéndose a la fuerza realizada por la pinza óptica, la que se puede controlar con mucha precisión.

El resultado de estos experimentos es que la velocidad de reacción, es decir el número de moléculas de ATP que son capturadas y descompuestas por unidad de tiempo, sigue una ley del tipo (ecuación 8.1.4), con parámetros que dependen de la fuerza externa.

También se encuentra que, dado el carácter aleatorio de parte del ciclo de la quinesina, éste no siempre se completa satisfactoriamente. La quinesina tiene una cierta probabilidad de caminar hacia atrás, aún si uno no tira de la bolita de vidrio con la pinza óptica. Este efecto aumenta con la fuerza que se opone al movimiento. Cuando la fuerza alcanza el valor

$F_{max}= 7\ pN$ ($1\ pN = 10^{-12}N$, la p en cuestión se lee *pico*), se observa que la quinesina es incapaz de avanzar, aún cuando todavía puede permanecer aferrada al microtúbulo.

Por lo tanto, el trabajo máximo que se puede extraer de la quinesina es $F_{max}\delta \approx 13k_BT$ (δ es la distancia entre los sitios en que la quinesina se conecta con el microtúbulo).

Como esto es la mitad de la energía liberada por la descomposición del ATP, la eficiencia máxima de la quinesina no puede superar el 50 %.

En el caso del ciclo Otto, el factor esencial que limita la eficiencia del ciclo ideal es que en algún momento es necesario liberar el exceso de entropía que se produce durante la combustión. Para eliminar este exceso de entropía es necesario expulsar calor al medio ambiente, por lo cual una porción de la energía aportada por la combustión queda inhibida de convertirse en trabajo.

Lo interesante de este análisis es que, el estudio de la eficiencia de la quinesina termina aportando indicios acerca de la estructura misma de la molécula en los distintos momentos del ciclo y, bajo las condiciones prevalecientes en la célula viva. Como es casi imposible recabar estos datos de alguna otra manera, esto termina siendo una aplicación moderna del poder predictivo de la termodinámica.

En el caso de la quinesina, podemos especular que los cambios en la conformación de la molécula que acompañan la liberación de la cabeza trasera y el pivot sobre la delantera implican un aumento de la entropía. De hecho, es fácil imaginar que la cabeza libre en el extremo de un cuello flexible puede acceder a muchos más estados internos que una cabeza fija al microtúbulo y un cuello rígido. Este exceso de entropía debe ser eliminado para que la cabeza pueda volver a fijarse y comenzar un nuevo ciclo.

De hecho, este es hoy en día un tema de investigación, y por lo tanto marca un punto adecuado para suspender nuestra conversación.

• Propuesta de Actividades

• Motores biológicos: además de la quinesina, que hemos estudiado en el texto, otra familia relativamente bien conocida de motores biológicos está asociada a una proteína llamada miosina, que participa en la contracción muscular. En este caso podemos estimar la eficiencia de la miosina directamente a partir de mediciones fisiológicas de la eficacia de la contracción muscular. Buscar información sobre la estructura del tejido muscular, el rol de la miosina, y la eficiencia del motor biológico correspondiente.

Referencia: Nelson

ACTIVIDAD ADICIONAL:

• Organizar en una Línea de Tiempo, los nombres propios de los científicos mencionados en el glosario por orden cronológico, y relacionar a cada investigador con eventos históricos contemporáneos.

Epílogo

En este libro hemos realizado varios viajes. He tenido el placer de compartir con mi lector/a el sentido de maravilla que evoca el funcionamiento del Universo en su conjunto, y de cada célula de nuestro cuerpo en particular.

Hemos visto objetos cotidianos como un automóvil y objetos exóticos como un agujero negro. Hemos contemplado sistemas inmensos como una galaxia y minúsculos como una molécula.

La Naturaleza no suele tener un gran respeto por las prolijas diferenciaciones de los programas de enseñanza, y por eso en nuestro viaje nos hemos visto obligados a saltar más de una alambrada, las que separan los distintos potreros de la física (electromagnetismo, física atómica, astrofísica, etc.) por cierto, y aún las barreras mayores que separan (artificialmente) la física de la química y de la biología.

Nuestro hilo conductor en este viaje han sido las Leyes de la Termodinámica, y especialmente la Segunda Ley. Mi intención ha sido demostrar la asombrosa variedad de situaciones en que se pueden aplicar estas Leyes, y la fertilidad de esa aplicación en términos de lograr una mejor comprensión de *cómo funcionan las cosas*.

Repasando los puntos culminantes de nuestra conversación, creo que la podemos resumir en tres enunciados:

a) La Segunda Ley es una observación empírica: existen dos formas básicas de intercambiar energía, calor y trabajo. El trabajo puede convertirse libremente en calor, pero es imposible convertir íntegramente, sistemáticamente y como único efecto calor en trabajo.

Esta observación cualitativa puede refinarse en una serie de predicciones cuantitativas acerca del comportamiento de los sistemas físicos, ya sea que se trate de un motor, una molécula o el Universo en su conjunto.

b) La Segunda Ley puede interpretarse en términos de la teoría microscópica de la materia. Bajo esta interpretación, usamos a la entropía como un microscopio que revela la estructura interna de un sistema a partir de su comportamiento observable. Concretamente, la entropía determina las probabilidades relativas de las distintas configuraciones del sistema compatibles con sus propiedades macroscópicas. La Segunda Ley expresa la tendencia del sistema a explorar distintas configuraciones, privilegiando las más probables.

c) En la evolución de todo sistema físico real se producen fluctuaciones, tanto más importantes cuanto menores son las dimensiones del sistema. Estas fluctuaciones son esenciales para la concreción de muchos procesos, incluyendo varios que son esenciales para el funcionamiento de los sistemas biológicos.

De todos modos, lo más importante de nuestro relato es el final abierto. En cada uno de los temas que hemos abordado, nuestra discusión nos llevó a las fronteras del conocimiento. Por más que hemos progresado desde Carnot, aún no sabemos cómo construir un generador de potencia que supere la barrera del 60% de eficiencia. Tampoco entendemos porqué un agujero negro tiene una cierta entropía, por el sólo hecho de ser un agujero negro, mientras que la entropía de un gas depende de un sinnúmero de accidentes, tales como su temperatura. De todas formas, quizás el problema de los agujeros negros pueda considerarse sencillo, comparado con el de porqué las mismas leyes de la física, según estén operando en el contexto de un ser vivo o en el de la materia inanimada, dan como resultado algo cualitativamente distinto.

Cada uno de estos problemas abiertos plantea un desafío. El conjunto de estos desafíos es lo que llamamos ciencia, y le agradezco al lector/a estos momentos en que hemos hecho ciencia juntos.

Científicos

Arrhenius, Svante August (1859-1927). Químico y profesor sueco galardonado con el Premio Nobel de Química del año 1903. Cursó sus estudios en la Universidad de Uppsala, donde se doctoró en 1884 con una tesis que versaba sobre la conducción eléctrica de las disoluciones electrolíticas. En la misma expuso el germen de su teoría, según la cual las moléculas de los electrólitos se disocian en dos o más iones, y que la fuerza de un ácido o una base está en relación directa con su capacidad de disociación.

Bekenstein, Jacob David Físico. Nació en México en el año 1947, pero se formó en los Estados Unidos, donde se doctoró en la Universidad de Princeton en 1972. Su interés científico incluye la teoría gravitacional, la física de los agujeros negros, la magnetohidrodinámica relativista, la dinámica galáctica y la teoría de la información. Investiga la relación entre los agujeros negros, su entropía y su relación con la teoría de la información. Actualmente vive en Israel.

Boltzmann, Ludwig Edward (1844-1906). Físico austríaco, junto con Maxwell, fue probablemente quien realizó el análisis más incisivo de la noción de entropía. Aún hoy la teoría cinética de los gases continúa enseñándose esencialmente en la forma establecida por Boltzmann. A él se debe la aceptación universal de la teoría atómica de la materia.

Carnot, Nicolás Léonard Sadi (1796-1832). Ingeniero y científico francés. Describió el ciclo térmico que lleva su nombre (ciclo de Carnot), a partir del cual se deduciría el segundo principio de la termodinámica. Hijo de un héroe de la Revolución Francesa y tío de un futuro presidente de la República, aparentemente lo tenía todo para una carrera rutilante, sin embargo, realizó sus trabajos en soledad, sólo publicó uno de ellos en vida (en 1824, en el que estableció el Teorema de Carnot), y su muerte prematura (víctima de una epidemia de cólera) le impidió desarrollar sus ideas, lo cual quedó para otros como Benoit Clapeyron en Francia, Clausius en Alemania y Thomson en Inglaterra. Dan ganas de llamarlo el Schubert de la Termodinámica (Schubert, nació en 1797 y murió en 1828).

Celsius, Anders (1701 -1744). Físico y astrónomo sueco, en 1742 creó la escala centesimal que iba de 0 a 100 centígrados. El punto correspondiente a la temperatura 100 ºC coincidía con el punto de congelación del agua mientras que la temperatura a 0 ºC equivalía a la temperatura de ebullición del agua a nivel del mar. Su compatriota, el científico Carlos von Linneo invertiría esta escala tres años más tarde.

Clapeyron, Benoit Paul Émile (1799-1864). Físico e ingeniero francés. Autor de importantes contribuciones a la entonces naciente ciencia de la Termodinámica, fue también el divulgador de los trabajos de su ex-compañero en la École Polytechnique, Sadi Carnot, En 1834 publicó "La fuerza directora del calor" (Puissance motrice de la chaleur), en el que desarrollaba el trabajo del físico Nicolas Léonard Sadi Carnot, fallecido dos años antes. Aunque Carnot había desarrollado un atractivo análisis de un motor térmico, había empleado la engorrosa teoría calórica. Clapeyron, en su honor, presentó la obra de Carnot de una forma más accesible y gráfica, que mostraba el ciclo de Carnot como una curva cerrada en un diagrama indicador, una gráfica de la presión en función del volumen (gráfica de Clapeyron).

Clausius, **Rudolf Julius Emmanuel** (1822-1888). Físico alemán, verdadero padre de la Termodinámica, popularizó la Primera Ley y enunció en 1865 la Segunda, momento en el que introdujo el término *entropía*. Hizo extensivo, sin fundamento, el segundo principio de la termodinámica al universo en su conjunto y ello le sirvió de base para llegar a la conclusión de que el cosmos está irremediablemente condenado a la «muerte térmica».

Einstein, Albert (1879-1955). Físico alemán, en 1933 emigró a los Estados Unidos, en medio de una campaña antisemita en su contra impulsada por los nazis. Junto con Galileo y Newton, uno de los físicos más admirados y de mayor impacto más allá de los límites de su disciplina. El desarrollo de la Teoría de la Relatividad General (1916) prácticamente en soledad es una hazaña creativa casi sin parecidos en la historia de la física. Fue también el proponente de la Teoría de la Relatividad Restringida (1905), uno de los fundadores de la mecánica cuántica y un innovador en mecánica estadística, que es el aspecto de su obra que más nos interesa en este libro. Premio Nobel de Física en 1921.

Faraday, Michael (1791-1867). Físico y químico británico. Uno de los grandes físicos experimentales de la historia, acumuló una serie de mediciones sobre efectos electromagnéticos que son el antecedente inmediato de los trabajos de Maxwell Investigó sobre la electrólisis y descubrió las dos leyes fundamentales que llevan su nombre Con sus investigaciones se dió un paso fundamental en el desarrollo de la electricidad al establecer que el magnetismo produce electricidad a través del movimiento. Se denomina faradio (F), en su honor, a la unidad de capacidad eléctrica del SI de unidades.

Friedmann, Alexander (1888- 1925). Físico y matemático ruso. En 1922 descubrió las soluciones de las ecuaciones de Einstein que describen un Universo en expansión. Como en el caso de Schwarzschild para agujeros negros, es sorprendente la celeridad con la que Friedmann desarrolló sus trabajos, especialmente teniendo en cuenta el período turbulento en el que le tocó vivir. En 1924 Friedman publicó una serie de artículos en los que estudiaba tres modelos de universo como soluciones cosmológicas a las ecuaciones de Einstein, correspondientes a universos con curvatura positiva, cero y negativa La respuesta inicial a los trabajos de Friedmann, incluyendo la del propio Einstein, fue poco entusiasta. Esta actitud cambiaría radicalmente en 1929, cuando la hipótesis de la expansión del Universo fue corroborada por las observaciones de Edwin Hubble.

Gibbs, John Williard (1839-1903). Físico norteamericano, de hecho uno de los primeros físicos de renombre mundial que se formó y trabajó en América. Produjo la formulación hasta hoy definitiva de los principios de la mecánica estadística.

Hawking, Stephen William. Físico inglés, nacido en el año 1942, probablemente la persona que ha realizado la mayor contribución individual al desarrollo de la Relatividad General, después de Einstein. Su lucha contra una enfermedad degenerativa ha trascendido los límites de la disciplina. Entre 1965 y 1970, Hawking trabajó en concreto en la Teoría General de la Relatividad ideando nuevas técnicas matemáticas para estudiar esta área de la Cosmología. Gran parte de su trabajo lo hizo en colaboración con Roger Penrose. Desde 1970, Hawking comenzó a aplicar sus ideas al estudio de los agujeros negros. Utilizando la Teoría Cuántica y la Relatividad General fue capaz de demostrar que los agujeros negros pueden emitir radiación.En 1971 Hawking investigó la creación del Universo y pronosticó que, después del Big Bang, se crearían muchos objetos tan pesados como 10^9 toneladas, pero sólo del tamaño de un protón. Estos mini agujeros negros tienen una gran atracción gravitacional controlada por la relatividad general, mientras que las leyes de la mecánica cuántica se aplicarían a objetos pequeños. Su lucha contra una enfermedad degenerativa ha trascendido los límites de la disciplina.

Heisenberg, Werner Karl (1901–1976). Físico alemán, uno de los creadores de la mecánica cuántica Premio Nobel de Física en 1932. Entre 1925 y 1926 desarrolló una de las formulaciones básicas de la mecánica cuántica, teoría que habría de convertirse en una de las principales revoluciones científicas del siglo XX. En 1927 enunció el llamado principio de incertidumbre o de indeterminación, que afirma que no es posible conocer, con una precisión arbitraria y cuando la masa es constante, la posición y el momento de una partícula. Aclamado universalmente como uno de los grandes físicos teóricos de la historia, a partir de la Segunda Guerra Mundial se vio envuelto en una controversia acerca del carácter y la extensión de su participación en el fallido programa nuclear nazi. Heisenberg alimentó la controversia divulgando

varias versiones (a veces contradictorias) de los hechos en cuestión.

Helmholtz, Hermann Ludwig Ferdinand von (1821–1894). Físico y médico alemán, fue a la vez un pionero de la termodinámica y de la fisiología, y un adelantado en el análisis físico de procesos biológicos. Se interesó particularmente por la fisiología de la percepción. Su tratado *Sobre las sensaciones de tono como base fisiológica para la teoría de la música* (1863) es todavía hoy considerado un clásico. De sus muchas aportaciones a la ciencia destacan el invento del oftalmoscopio, instrumento diseñado para inspeccionar el interior del ojo, y del oftalmómetro, para medir su curvatura. Descubrió que el interior del oído resuena para ciertas frecuencias y analizó los sonidos complejos en sus componentes armónicos. Mostró los mecanismos de los sentidos y midió la velocidad de los impulsos nerviosos. Estudió la actividad muscular y fue el primero en formular matemáticamente el principio de conservación de la energía.

Hertz, Heinrich Rudolf (1857-1894). Físico alemán. Gran físico experimental, su demostración de la existencia de ondas electromagnéticas (1885) aseguró la aceptación universal de las teorías de Maxwell. Construyó un circuito eléctrico que, de acuerdo a las ecuaciones de Maxwell podía producir ondas magnéticas. Cada oscilación produciría únicamente una onda, por lo que la radiación generada constaría de una longitud de onda grande Para establecer la presencia de la mencionada radiación, Hertz fabricó un dispositivo conformado de dos espiras entre las cuales existía un pequeño espacio de aire; Hertz se dio cuenta de que al pasar corriente por la primera espira, se originaba corriente en la segunda. La explicación que dio a este fenómeno fue que la transmisión de ondas electromagnéticas se generaba a través del espacio existente entre las dos espiras. Por medio de un detector, Hertz determinó la longitud de onda y su velocidad. También demostró que la naturaleza de estas ondas y la susceptibilidad hacia la reflexión y la refracción era igual que la de las ondas de luz. Cuando Hertz trabajaba como profesor de física en la Universidad de Bonn se dedicó al estudio de los rayos catódicos y logró determinar su carácter ondulatorio; además demostró que el calor proporciona una forma de radiación electromagnética. Su fallecimiento a los 36 años fue sin duda una gran pérdida para la disciplina

Hubble, Edwin Powell (1889-1953). Astrónomo norteamericano, descubridor de la expansión del Universo (1929). Demostró que las galaxias se alejan de nosotros con una velocidad proporcional a su distancia. La explicación es simple pero revolucionaria: El Universo se está expandiendo. Fue el primero en estimar la distancia a la galaxia de Andrómeda, demostrando que este objeto se encuentra fuera de la Via Láctea. Hubble realizó sus grandes descubrimientos con el mejor telescopio del mundo en aquella época, el telescopio de 100 pulgadas del Monte Wilson en el sur de California. Hoy lleva su nombre el mejor telescopio que tenemos, no en la Tierra, sino como satélite de observación en órbita alrededor de nuestro planeta. El Telescopio

Espacial Hubble continúa el trabajo iniciado por el propio Hubble, cartografiando el Universo y obteniendo las más extraordinarias imágenes jamás vistas de lejanas galaxias.

Jarzynski, Christopher. Físico polaco, formado en Estados Unidos, donde reside actualmente. Recibió su doctorado en 1994. Descubrió la célebre "identidad de Jarzynski" en 1997.

Jeans, Sir James Hopwood (1877–1946). Físico, astrónomo y matemático británico. Realizó importantes contribuciones en muchas áreas de la física, incluyendo la teoría cuántica, la teoría de la radiación y la evolución estelar.

Joule, James Prescott (1818-1889). Físico inglés, a quien se le debe la teoría mecánica del calor, y en cuyo honor la unidad de la energía en el sistema internacional recibe el nombre de *Joule. R*ealizó las primeras mediciones de precisión en el campo de la termodinámica, incluyendo la medición del equivalente mecánico del calor (es decir, que una caloría es equivalente a 4,18 J) y el calentamiento de una resistencia por la que circula una corriente eléctrica, que hoy llamamos *efecto Joule*. Además estudió aspectos relativos al magnetismo, especialmente los relativos a la imantación del hierro por la acción de corrientes eléctricas, que le llevaron a la invención del motor eléctrico. Descubrió también el fenómeno de magnetostricción, que aparece en los materiales ferromagnéticos, en los que su longitud depende de su estado de magnetización.

Kirchhoff, Gustav Robert (1824-1887). Físico alemán. Hizo contribuciones importantes al análisis espectral, a la teoría de los circuitos eléctricos, la teoría de placas, la óptica y la emisión de radiación de cuerpo negro. Hay dos series de resultados que se conocen como "Leyes de Kirchhoff ": por un lado las referidas a la absorción y emisión de radiación, incluyendo al problema del cuerpo negro, que Kirchhoff bautizó así en 1862, y por otro las referidas al comportamiento de corrientes y diferencias de potencial en circuitos eléctricos. Fue uno de los primeros científicos de su siglo que adoptaron el positivismo

Landauer, Rolf William (1927–1999). Físico. Nació en Alemania, pero en 1938 emigró a los Estados Unidos, víctima del antisemitismo nazi. Es el responsable del prestigio adquirido por el departamento de investigación y desarrollo de IBM del cual dirigió Enunció el Principio de Landauer, en 1961. Sus predecesores, creían que cada operación de procesamiento de la información primaria requiere un gasto de trabajo comparable o superior a la media de la energía térmica. Landauer estableció que esta generalización es cierta sólo para algunas operaciones de procesamiento de la información-, como el borrado, que no se puede deshacer, mientras que otras operaciones no tienen costo termodinámico.

Maxwell, James Clerk (1831-1879). Físico escocés. Su sistematización de las leyes del electromagnetismo (1873) le aseguró un lugar en la historia de la Física sólo comparable al de Galileo, Newton y Einstein Las ecuaciones de Maxwell demostraron que la electricidad, el magnetismo y hasta la luz, son manifestaciones del mismo fenómeno: el campo electromagnético. Junto con Boltzmann es, además, el autor que más ha contribuido a los temas que tratamos en este libro. El Demonio de Maxwell aparece, fugazmente, en su libro de texto *Teoría del Calor* (1871). Este libro, que Maxwell escribió para su uso en la Universidad Obrera, es una pequeña joya que no ha envejecido en 137 años.

Mayer, **Julius Robert von** (1814-1878). Médico y físico alemán, Mayer fue a la vez que Joule, pero con independencia de este- el primero en comprobar la transformación de trabajo mecánico en calor, y viceversa, obteniendo incluso, en 1842 el valor de la calorías Partiendo de la equivalencia entre la energía calórica y la energía de movimiento, sobre las que basó sus reflexiones, Mayer inició en el año 1842 la determinación cuantitativa del «equivalente mecánico del calor», cuya determinación conseguiría en el año 1845. En ese mismo año formuló el Principio de conservación de la energía, a pesar de no ser físico. Ridiculizado y atacado por los físicos, pasó un tiempo prolongado internado en un sanatorio antes de ver reconocidos sus descubrimientos.

Mendeléiev, Dmitri Ivánovich (1834-1907). Químico ruso. Su contribución consagratoria fue haber desarrollado la Tabla Periódica de los Elementos (1869), coronando una investigación que involucró a los mejores químicos de su época. Sobre las bases del análisis espectral establecido por Bunsen y Kirchoff, se ocupó de problemas químico-físicos relacionados con el espectro de emisión de los elementos.

Nerst, Walter Herman (1864-1941). Físico y químico alemán, premio Nobel de Química en 1920. Pionero de la física de bajas temperaturas, donde enunció el Principio de Nernst. Una contribución importante de su parte fue, siendo ya una eminencia reconocida, comprender la importancia de los trabajos de Einstein y apoyar su difusión temprana.

Newton, Isaac (1643–1727). Físico, matemático, filósofo, inventor y alquimista inglés, autor de los *Philosophiae naturalis principia mathematica*, (*Principios matemáticos de la Filosofía natural* (1687) más conocidos como los *Principia*, donde describió la ley de gravitación universal y estableció las bases de la Mecánica Clásica mediante las leyes que llevan su nombre. El tratado de Newton literalmente cambió la manera en que sus contemporáneos veían el mundo. Sólo Galileo y Einstein, en la historia de la física, pueden reclamar para sí una influencia similar.

Onsager, Lars (1903-1976). Químico Nació en Oslo, que entonces era parte

de Suecia, pero desde 1928 vivió en los Estados Unidos. Onsager es conocido entre los físicos por, el cálculo riguroso de la energía libre del modelo de Onsager, que es una aproximación al comportamiento de un material ferromagnético. Además fue un pionero de la termodinámica fuera del equilibrio. En 1968 se le otorgó el Premio Nobel de Química por su teoría sobre las transformaciones termodinámicas en procesos irreversibles.

Otto, Nikolaus August (1832-1891). Ingeniero alemán, En 1861 diseñó un primitivo motor de combustión interna, que consumía gas de alumbrado; para su comercialización se asoció con el industrial Eugen Langen y fundaron una fábrica en Colonia (1864). En 1876 perfeccionó aquel modelo aplicando el ciclo de cuatro tiempos que había patentado Alphonse Beau de Rochas seis años antes; desde entonces se llama *ciclo de Otto* al ciclo de cuatro tiempos (admisión, compresión, explosión y escape) que desarrollan los cilindros de estos motores durante dos vueltas completas del cigüeñal, pues fue Otto el primero en ponerlo en práctica construyendo un motor de cuatro tiempos como los que constituyen la base de los motores de los automóviles modernos.

Pascale, Blas (1623-1662). Filósofo, matemático y físico francés. Sus contribuciones a las ciencias naturales y ciencias aplicadas incluyen la construcción de calculadoras mecánicas, estudios sobre la teoría de probabilidad, investigaciones sobre los fluidos y la aclaración de conceptos tales como la presión y el vacío. Llevó a cabo importantes investigaciones y experimentos científicos. Dedicó también su obra al hombre y sus problemas espirituales. Para él, la fe es también vía segura de conocimiento. La teología tiene gran importancia en su pensamiento. Autor de Provinciales (1656-1657) y Pensées sur la religión (1669). En 1642 inventó la primera máquina de calcular mecánica.

Rayleigh, John William Strutt, tercer barón de Rayleigh (1842-1919). Físico y profesor universitario británico galardonado con el Premio Nobel de Física en 1904. Por sus investigaciones sobre la densidad de un buen número de gases así como por el descubrimiento de la existencia de los gases inertes principalmente el Argón y el Radón.

Rutherford, Ernest, baron Rutherford de Nelson (1871–1937). Físico y químico. Nació en Nueva Zelandia, pero realizó la parte principal de sus trabajos en Inglaterra. Fue un extraordinario físico experimental y también un maestro extraordinario. Realizó o motivó a sus alumnos a realizar una serie de experimentos de alta precisión en física atómica y nuclear. Sus trabajos pusieron de manifiesto que la radioactividad estaba asociada con la desintegración de los elementos (1902), que las partículas alfa emitidas por elementos radiactivos eran en realidad núcleos de helio (1908, por este descubrimiento se le otorgó el Premio Nobel de Química.Ese mismo año, establecieron la estructura del átomo (1911), produjeron la primer transmutación artificial

de un elemento (1919) y demostraron la existencia del neutrón como partícula distinta del protón (1932), este último experimento ejecutado por su discípulo Chadwick.

Schwarzschild, **Karl** (1873-1916). Físico y astrónomo alemán, demostró que la Teoría de la Relatividad General de Einstein implicaba la existencia de agujeros negros (1916). Su muerte prematura, mientras estaba alistado en el ejército durante la Primera Guerra Mundial, fue una gran pérdida para la disciplina.

Shannon, Claude Elwood (1916-2001). Ingeniero y matemático norteamericano. Trabajó sobre el problema de la eficacia de los diferentes métodos existentes de transmisión de la información, tanto mediante el flujo a través de hilos o cables como el aéreo, por medio de corrientes eléctricas fluctuantes o bien moduladas por la radiación electromagnética. Shannon orientó sus esfuerzos hacia la comprensión fundamental del problema y en 1948 desarrolló un método para expresar la información de forma cualitativa. Las publicaciones de Shannon en 1949 demostraron cómo se podía analizar dicha cuantificación (expresada en una magnitud que denominó bit) mediante métodos estrictamente matemáticos. Así, era posible medir la verosimilitud de la información mutilada por pérdidas de bits, distorsión de los mismos, adición de elementos extraños, etc., y hablar con precisión de términos antes vagos, como redundancia o ruido e, incluso, expresar el concepto físico de entropía como un proceso continuado de pérdida de información. En 1948 estableció los fundamentos de la teoría de la información

Thomson, William, primer barón Kelvin, (1824-1907). Físico, nació en Irlanda pero realizó la parte principal de sus trabajos en Inglaterra y en Escocia. Fue un pionero en la realización de experimentos de precisión en termodinámica y en electricidad. Joule fue uno de sus colaboradores Debe su notoriedad al perfeccionamiento aportado a las transmisiones de los cables submarinos. En 1855 discutió la teoría matemática de las señales de éstos y estudió los factores que dificultaban las transmisiones; sus investigaciones culminaron en la invención del galvanómetro.

Wien, Wilhelm (1864-1928). Físico alemán. Sus trabajos de investigación se ocuparon de diversos campos de la física, como la ***hidrodinámica***, las descargas eléctricas a través de gases enrarecidos, el estudio de los ***rayos catódicos*** y la acción de campos eléctricos y magnéticos sobre los mismos. En ***1893*** logró combinar la ***formulación de Maxwell*** con las leyes de la ***termodinámica*** para tratar de explicar la emisividad del llamado ***cuerpo negro***, investigación que cristalizó en el enunciado de una de las leyes de la radiación y que lleva su nombre en su honor. Investigó también en el campo de las radiaciones, sentando las bases de la ***teoría cuántica***, así como en campos como la ***óptica*** y los ***rayos X***. Fue galardonado con el ***Premio Nobel de Física*** en el año ***1911*** por su descubrimiento sobre las leyes de la radiación del calor.

Síntesis de los conceptos más importantes

Variables extensivas: son aquéllas cuyo valor es proporcional a la escala del sistema en cuestión. Volumen, masa y número de partículas son variables extensivas.

Variables intensivas: son aquéllas cuyo valor es independiente de la escala del sistema en cuestión. La presión y la temperatura son variables intensivas.

Función de estado: se dice de aquellas variables que toman un valor bien definido en cada estado de equilibrio del sistema, independiente de la historia previa del mismo

Energía y Primera Ley: la Primera Ley de la Termodinámica afirma la existencia de una variable de estado, la energía, que no puede crearse ni destruirse, sino sólo ser intercambiada entre distintos sistemas. Un intercambio de energía se denomina trabajo cuando está acompañado por la variación de una cantidad extensiva, o calor en todo otro caso.

Entropía y Segunda Ley: la Segunda Ley de la Termodinámica afirma la existencia de una función de estado, la entropía, que no puede decrecer en niguna transformación de un sistema aislado.

Principio de Nernst: todos los estados de un sistema en el cero absoluto de temperatura tienen la misma entropía.

Energía Libre: la energía libre de un sistema es la parte de la energía del mismo que puede ser transformada en trabajo, de la manera más eficiente, manteniendo al sistema a temperatura constante.

Teorema de Carnot: se define la eficiencia de una máquina que funciona de manera cíclica como el cociente entre el trabajo realizado y la energía absorbida por ciclo. El teorema de Carnot afirma que las máquinas más eficientes son aquéllas que funcionan de manera reversible. Entre las máquinas reversibles, las más eficientes son las que funcionan según el "ciclo de Carnot".

Principio de Onsager: el Principio de Onsager que los procesos por los cuales se restablece el equilibrio en un sistema son los mismos, ya sea que el

sistema haya sido apartado del equilibrio por una fluctuación espontánea o por una acción externa.

Principio de Landauer: el Principio de Landauer afirma que es imposible eliminar un registro de una memoria sin ceder una cierta cantidad de calor al medio ambiente.

Desigualdad de Clausius: la desigualdad de Clausius es la expresión matemática de la Segunda Ley. Establece que el aumento de la entropía en una transformación no puede ser inferior al cociente del calor absorbido durante la transformación y de la temperatura.

Principio de Máxima Ignorancia: todos los estados microscópicos de un sistema compatibles con lo que sabemos acerca del estado macroscópico deben ser considerados igualmente probables.

Fórmula de Einstein: la Fórmula de Einstein relaciona la entropía de un sistema con el número de sus estados microscópicos posibles. De esta manera establece un vínculo entre la termodinámica y la estructura microscópica de un sistema.

Teorema de Crooks: el teorema de Crooks establece una relación entre el cociente de la probabilidad de que un proceso ocurra de una cierta manera o de la manera inversa, por un lado, con el trabajo realizado y la variación de la "energía libre" por otro. La Segunda Ley puede ser deducida del Teorema de Crooks.

Demonio de Maxwell: es un ser imaginario cuya intervención pone de manifiesto el carácter probabilístico de la Segunda Ley.

Lecturas recomendadas

Libros de texto de temario amplio:

Gil *S.* y Rodríguez E., Física re-Creativa, Pearson, Buenos Aires, 2001

Hewitt P. Física Conceptual, Pearson, México DF, 1999

Romanelli L. y Fendrik A., Física, Pearson, Buenos Aires, 2001

Lecturas complementarias en temas específicos, además de los ya citados:

Cosmología:

Gangui A, El Big Bang, EUDEBA, Buenos Aires, 2005

Electromagnetismo y radiación electromagnética:

Fernández Niello Jorge, El universo de las radiaciones, Colección Ciencia Joven N°16, EUDEBA, Buenos Aires, 2006

Física aplicada a la biología:

Nelson P., Física Biológica, Reverté, Barcelona, 2005

Física aplicada a la informática:

Rozenberg, Marcelo La Física y la Edad de la Información, Colección Ciencia Joven N°7, EUDEBA, Buenos Aires, 2006

Riachi Susana y Freites Susana, Física y Química aplicadas a la informática, Thomson, Buenos Aires, 2005.

Física nuclear y de partículas:

De Florián Daniel, Una expedición al mundo subatómico, Colección Ciencia Joven N°1, EUDEBA, Buenos Aires, 2006

Funcionamiento del motor de combustión interna:

Alvarez Flores J. A. y Callejón Agramunt I., Máquinas Térmicas Motoras, Alfaguara, México DF, 2005

Mecánica, energía cinética y potencial:

Roederer Juan G. Mecánica Elemental, EUDEBA, Buenos Aires, 2002.

Teoría de la Relatividad:

Harari Diego y Mazziteli Diego, 100 Años de Relatividad, Colección Ciencia Joven N°9, EUDEBA, Buenos Aires, 2006

Textos avanzados de Termodinámica

Criado-Sancho M. y Casas-Vázquez J., Termodinámica Química y de los Procesos Irreversibles, Addison-Wesley Iberoamericana, Madrid, 1988

Czekalski de Achterberg M, Temas de Termodinámica, EUDEBA, Buenos Aires 1973.

García-Colín Scherer , Introducción a la Termodinámica Clásica, Trillas, México DF, 1990

Gordon J. Van Wylen, Sonntag Richard Borgnakke, E. Claus, Fundamentos de termodinámica, Limusa Wiley, México DF 1999 (reimpr. 2006)

Obras de naturaleza conceptual, relevantes para este libro:

Castagnino M. y Sanguineti J. J., Tiempo y Universo, Catálogos, Buenos Aires, 2006

Schrödinger E., ¿Qué es la Vida?, Tusquets, Barcelona, 1983



Esteban Calzetta
Doctor en Física.

"Entropía". La Segunda Ley de la Termodinámica dice que todo sistema físico posee una cualidad llamada su entropía, y que mientras un sistema permanezca aislado su entropía no puede disminuir. En este libro analizaremos distintas aplicaciones del concepto de entropía y de la Segunda Ley.

Vamos a comenzar preguntándonos si existe un límite al rendimiento que es posible obtener de un motor, y bajo qué condiciones se alcanza el funcionamiento óptimo. Este problema es la pregunta fundacional de la Termodinámica, y es todavía un área activa de investigación. El concepto de entropía resulta ser la clave de la respuesta. Además, veremos que los conceptos de la Termodinámica que se usan para analizar el rendimiento de un motor son aplicables a cualquier sistema físico, incluyendo al Universo en su conjunto.

Otra cara de la entropía se nos revela cuando observamos que la materia que nos rodea está formada por átomos y moléculas. Por lo tanto, un mismo sistema físico se puede describir en términos macroscópicos, o sea, tal como aparece ante nuestros sentidos, o bien en términos microscópicos, es decir, en términos de los átomos y moléculas que lo componen. El aumento de la entropía dictado por la Segunda Ley es la expresión cuantitativa de la tendencia al aumento del desorden en un sistema, y su correlato, la pérdida de información sobre el estado microscópico. La asociación entre entropía e información, por otro lado, nos permite describir el funcionamiento de una computadora en términos de variaciones de entropía, tal como antes hicimos con el funcionamiento de un motor.

El último conjunto de problemas que veremos concierne al rol de la entropía en los procesos físicos que ocurren en las células de los seres vivos. En particular, discutiremos si el desarrollo de formas de vida cada vez más sofisticadas es compatible o no con la Segunda Ley.

En resumen, haremos un viaje desde un problema clásico de ingeniería hasta las fronteras de la investigación en biología, química y física, usando a la entropía como hilo conductor.

